

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Fotodegradación de poliestireno acelerada por aditivos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Fernanda González García**

DIRECTORES:

**José Luis Acosta**  
**Roberto Sastre**

**Madrid, 2015**



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326704410

T1

66.0

GON

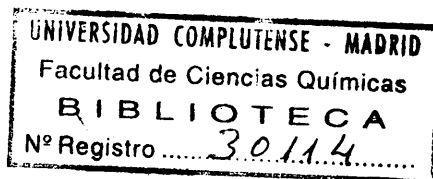


FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
BIBLIOTECA

FOTODEGRADACION DE POLIESTIRENO ACELERADA POR ADITIVOS

b 16393119

i 3819546x



Instituto de Plásticos y Caucho del Consejo Superior de  
Investigaciones Científicas.

A MIS PADRES

Los trabajos correspondientes a esta - Memoria han sido realizados en el Instituto de Plásticos y Caucho del C.S.I.C., bajo la dirección de los doctores Roberto Sastre y José Luis Acosta, a quienes expreso mi agradecimiento por su valiosa ayuda y constante dedicación, haciendo el mismo extensible a todo el personal técnico del Grupo de Fotoquímica de Polímeros.

Así mismo, mi reconocimiento a los doctores De Abajo y Barrales por la colaboración prestada en la síntesis de O-aciloximas y en la realización de los cromatogramas G.P.C., respectivamente.

## CONTENIDO

	<u>Página</u>
1 INTRODUCCION	4
2 FOTODEGRADACION DE POLIESTIRENO	13
3 FOTODEGRADACION SENSIBILIZADA DE POLIESTIRENO	29
4 PARTE EXPERIMENTAL	119
5 CONCLUSIONES	182
6 BIBLIOGRAFIA	187
7 INDICE GENERAL	197

## 1.- INTRODUCCION

La mayor parte de las aplicaciones de los materiales plásticos exigen de los mismos, y sin duda alguna lo seguirán exigiendo en el futuro, un máximo posible de durabilidad, tanto por razones económicas como de seguridad.

Persiguiendo este objetivo, es decir el de incrementar la durabilidad de los materiales plásticos, se han venido dedicando durante los últimos treinta años un considerable esfuerzo investigador en el estudio de la estabilización de polímeros. Ello ha permitido el desarrollo de una eficaz y en algunos casos compleja -- tecnología de aditivos estabilizantes y antioxidantes.

Ha sido precisamente el incremento de estabilidad y durabilidad conseguida para algunos termoplásticos, junto con la inercia microbiológica que generalmente los mismos presentan, una de las causas que han abierto un importante sector de aplicación de los materiales plásticos, cual es el sector del Envase y Embalaje que absorbe la cuarta parte del consumo total de Plásticos en los países desarrollados, según datos recogidos en las últimas estadísticas.

Aunque esta cifra puede resultar a primera vista excesivamen

te alta, la encontraremos razonable si nos ponemos a pensar en la profusión de artículos de uso diario envasados en plástico.

Este elevado consumo es innegablemente debido a las cualidades de comodidad, estética, higiene y economía que reúnen los materiales plásticos en comparación con otros materiales competitivos.

Sin embargo y en contrapartida, una vez que el envase ó empaque de plásticos ha cumplido su necesaria y deseada función, --- plantea el problema de su eliminación. Este problema ha sido uno de los caballos de batalla de los más entusiastas "medioambientistas" que han vertido rios de tinta hablando de la acumulación progresiva de los plásticos, que sin duda constituirá en un futuro próximo la paradójicamente llamada "marea negra de los plásticos".

Por lo tanto resulta imprescindible poner remedio a esta perturbación" que de forma artificial el hombre ha producido en su normal desarrollo. Existen para ello dos posibilidades:

- Adoptar medidas destructivas, es decir, suprimir ó limitar la fabricación y consumo de todo material no eliminable por medios naturales, lo cual indudablemente acarrearía aún peores consecuencias.
- Adoptar medidas constructivas, aceptando el problema, analizando y buscando y adoptando soluciones.

Con esta última filosofía, hace aproximadamente cuatro años, consideramos de interés el estudiar el papel de los materiales --



plásticos en el medio ambiente. Como primer paso y una vez aceptado el problema, nos paramos a analizar, de una manera desapasionada, donde realmente radicaba el mismo.

Tomando como base principalmente los estudios llevados a cabo en diferentes países por prestigiosas organizaciones, en gran parte coincidentes, sacamos en conclusión que en primer lugar -- hay que tener en cuenta que los plásticos se distribuyen entre -- dos tipos de desperdicios ó materiales de deshecho:

- 1) Las llamadas "BASURAS CONTROLADAS" ó basuras domésticas, urbanas e industriales cuya recogida resulta factible.
- 2) Las llamadas "BASURAS SALVAJES" ó incontroladas, de procedencia muy diversa y que se distribuyen por todo el paisaje.

Los plásticos de deshecho que se encuentran en las "basuras controladas" y que constituyen aproximadamente el 3% en peso del total, según los datos proporcionados por empresas de recogida y tratamiento de basuras españolas, no presentan problemas serios de eliminación por los métodos convencionales ("depositación controlada", "incineración" .....), aún cuando lo inteligente sería recuperarlos para su reutilización, por razones obvias de economía y no destrucción de una materia prima no renovable.

Sin embargo, dentro de las "basuras salvajes" ó incontroladas los plásticos presentan el problema de su indestructibilidad que está ocasionando una nueva forma de degradación del paisaje,

ya que hasta los lugares más solitarios y apartados no se ven libres de la presencia de los plásticos de deshecho, debido a la -- gran movilidad de las basuras de plástico, fácilmente traslada--- ble de un sitio a otro por el viento ó por los ríos.

Aunque en principio este problema no es un problema de degradación del paisaje sino un problema de falta de educación frente al paisaje, ya que lo correcto sería no abandonar en la naturaleza los desperdicios de plástico , sin embargo y ante la evidencia del problema, gran número de Universidades, Centros de Investigación e Industrias, han dirigido sus esfuerzos hacia la obtención de polímeros autodegradables de forma natural y controlada. Entre los agentes naturales, presentes una vez que el objeto de plástico ha sido abandonado, los que ofrecen posibilidades de ser efectivos son, por un lado las radiaciones solares y el oxígeno atmosférico y por otro los microorganismos, así como la acción combinada de ambos.

Bajo la acción de estos agentes naturales, los polímeros orgánicos sufren un lento proceso de descomposición conocido con el nombre de "degradación", que desde un punto de vista simplista y general consiste en la reducción de su peso molecular, con la consiguiente disminución ó pérdida de las propiedades originales de forma irreversible.

La lentitud de este proceso, aunque se refleja de forma drástica sobre sus propiedades, hace que los materiales plásticos --- sean considerados como ecológicamente indestructibles, toda vez -

que la extensión de la degradación es mínima desde el punto de -- vista de un posible ataque por los microorganismos ambientales.

Por ello, si se pretende que un polímero sea "degradable", - se ha de acelerar este ya de por sí lento proceso de degradación natural, y lo que es más importante, que el mismo tenga lugar en una extensión tal que la reducción del peso molecular llegue a -- unos niveles a los cuales sea factible el ataque por microorganismos.

Tres opciones son las que en principio se presentan como eficaces desde el punto de vista de obtener Polímeros Degradables:

- a) Obtención de nuevos polímeros básicamente más inestables.
- b) Modificación de los polímeros más comunes por introduc---  
ción en su estructura de agrupaciones fotosensibles.
- c) Incorporación de aditivos capaces de inducir la fotodegradación de los polímeros convencionales.

Aún cuando en la obtención de nuevos polímeros básicamente - más inestables bajo condiciones naturales de irradiación, se han conseguido notables avances (1-5), sin embargo desde un punto de vista realista, no parece viable que los nuevos polímeros desplacen a los ya existentes por razones económicas.

Por idénticos motivos, la opción b) sólo será aceptada siempre y cuando la modificación a introducir no implique la altera---ción sustancial del proceso industrial de síntesis del polímero a modificar. Las direcciones de trabajo seguidas en este sentido,

así como las consecuencias alcanzadas, fueron revisadas a la iniciación del presente trabajo (6)

Por último, la incorporación de aditivos presenta la ventaja sobre las anteriores opciones de su sencillez, siempre y cuando el hipotético aditivo tenga una actividad adecuada que no obligue a la utilización de grandes cantidades del mismo, de forma que su incidencia sobre el precio final de la formulación de polímero sea mínima.

Aunque las publicaciones científicas a este respecto son muy escasas, sin embargo, en los últimos cuatro años han aparecido registradas un número considerable de patentes sobre el tema y serán comentadas más adelante.

Por todo lo anteriormente expuesto, y dentro de un amplio Programa de Investigación que se viene desarrollando en el Instituto de Plásticos y Caucho del C.S.I.C. sobre la obtención de Polímeros Degradables, iniciamos el presente trabajo dirigido al Estudio y desarrollo de aditivos capaces de acelerar la fotodegradación de polímeros, objeto de la presente Memoria y cuyos resultados se describen a continuación.

En el momento de iniciar este trabajo, nos vimos obligados a elegir un polímero base ó referencia. Por ello, teniendo en cuenta que los Polietileno, Poliestireno y Policloruro de Vinilo constituyen prácticamente el cien por cien de los plásticos que se encuentran presentes en las basuras y desperdicios, consideramos --

que nuestra elección debería recaer sobre uno de estos tres polímeros. Nos decidimos a tomar el Poliestireno, fundamentalmente - por la facilidad de incorporación de aditivos al mismo, lo cual - sin duda ha simplificado considerablemente nuestro trabajo, habida cuenta del gran número de formulaciones que ha sido necesario preparar.

En un primer apartado se describe la fotodegradación de poliestireno, ya que aunque la misma ha sido investigada ampliamente, sin embargo los resultados descritos en la bibliografía son en cierta medida contradictorios, razón por la cual nos vimos en la necesidad de profundizar en dichos estudios y aunar criterios, toda vez que dicho polímero como indicamos anteriormente ha sido tomado como referencia.

En el siguiente apartado, se describe de forma detallada, la selección de aditivos y los resultados y mecanismos de actuación de cada uno de los aditivos seleccionados agrupados por familias.

Aunque el interés del presente estudio ya ha quedado justificado anteriormente, hay que señalar que en el mismo concurren --- otros aspectos positivos. Así por ejemplo, dentro del campo de registro de información, la utilización de estos polímeros presenta la posibilidad de poder fotodegradar "selectivamente" el área iluminada de la superficie de un polímero y eliminar la misma una -- vez degradada, lo cual permitirá desarrollar nuevos sistemas para la obtención de imágenes en relieve (7-20). Por último, y apar

te del interés intrínseco que encierra el conicimiento de este tipo de procesos fotoquímicos, los resultados obtenidos contribui--rán así mismo en cierta medida a ampliar los conocimientos exis--tentes sobre la Fotodegradación de Polímeros y por tanto el prevenir ó provocar la misma de forma voluntaria.

## 2.- FOTODEGRADACION - DE - POLIESTIRENO

Tal vez el poliestireno sea uno de los polímeros más ampliamente estudiados en lo que respecta a su fotodegradación y fotooxidación, tanto en estado sólido como en disolución. Sin embargo, del estudio detenido de la bibliografía se desprende que la teoría de dichos procesos no es muy consistente y en ciertos aspectos hasta contradictoria.

Por esta razón, consideramos imprescindible inicialmente hacer un estudio crítico de los conocimientos actuales sobre la fotodegradación y fotooxidación del mismo en base a los resultados experimentales descritos y nuestra experiencia en este campo, toda vez que los mismos indican que estos procesos son más complejos de lo que inicialmente se había supuesto a partir de meras - consideraciones teóricas.

Teniendo presente la estructura del poliestireno, solamente existe posibilidad de absorción en el ultravioleta por parte de los anillos bencénicos, ya que el resto de su molécula (grupos -CH y CH<sub>2</sub>) no absorben por encima de 200 nm. (21). Su espectro de activación (22,29), demuestra que las longitudes de onda de 318 nm. son las más efectivas en el desencadenamiento de las reaccio



nes de degradación.

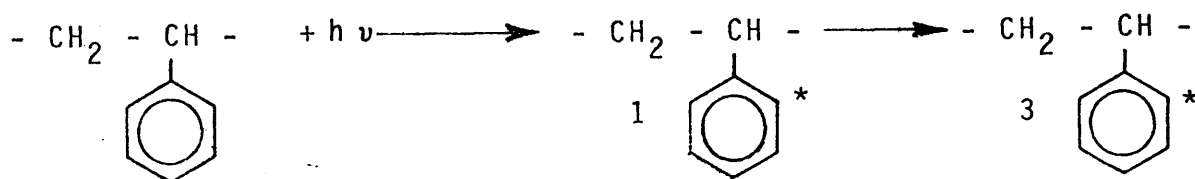
De forma general, la fotodegradación oxidativa del poliestireno se traduce en un marcado amarilleamiento del material y en una pérdida de sus propiedades mecánicas. Acompañan a este amarilleamiento, la aparición de bandas en su espectro infrarrojo correspondientes a grupos carbonilo e hidróxilo (23), así como la formación de productos volátiles : agua y dióxido de carbono --- (24,25), no habiendo sido observado el efecto autocatalítico típico de la degradación térmica.

Lo que sin duda alguna determina el mecanismo del proceso de fotodegradación, es el estado y la naturaleza del medio en el que el mismo tiene lugar. Por ello, vamos a tratar de forma separada la fotodegradación en ausencia y en presencia de oxígeno.

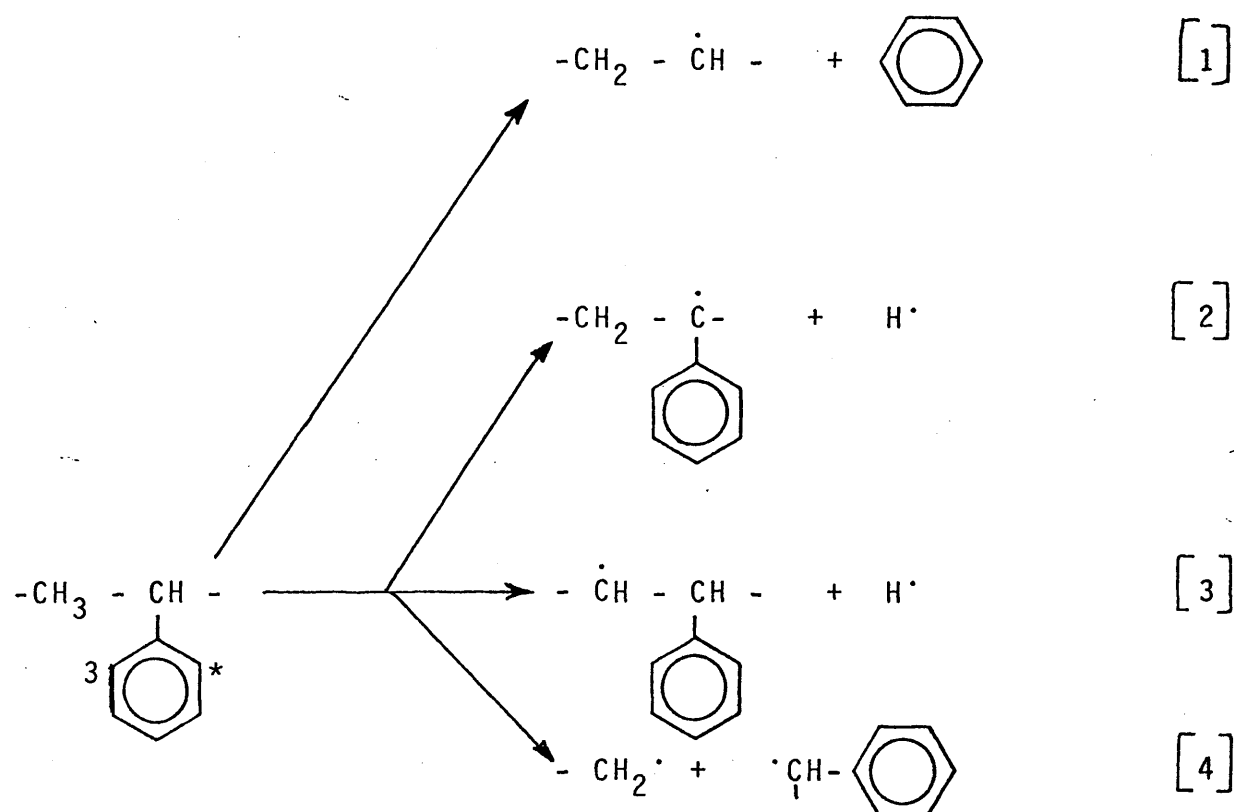
## 2.1- FOTODEGRADACION EN AUSENCIA DE AIRE

Al igual que todo proceso de degradación o polimerización, hay que distinguir las tres etapas clásicas:

a) INICIACION : claramente diferenciada en dos pasos. El primer paso es la excitación del anillo bencénico al ser absorbido un -- cuanto de luz, con producción de anillos en estado singlete que pasan, por cambio intersistema, al estado triplete:



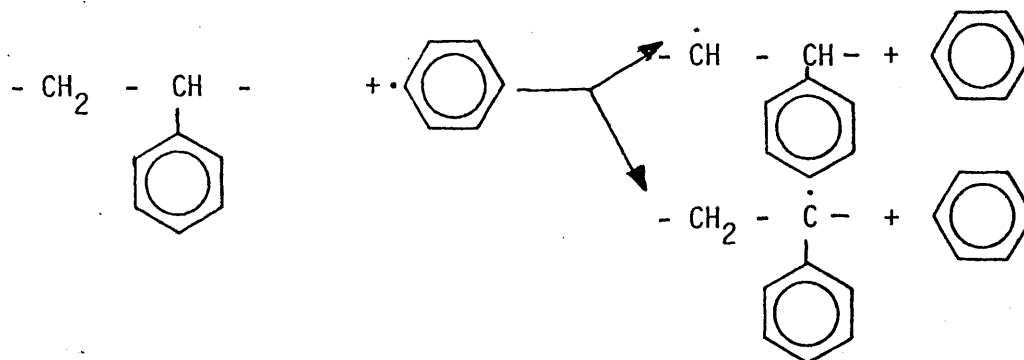
El segundo paso es la reacción de los anillos aromáticos en estado triplete, cuya energía de excitación puede ser utilizada bien en la disociación del enlace  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}$  (reacción 1), o bien -- puede ser transferida intramolecularmente a los enlaces  $\text{C-H}$  y --  $\text{C-C}$  (reacciones 2 a 4):



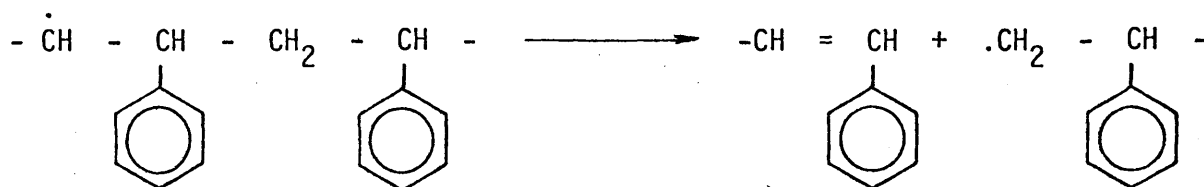
Algunos trabajos sobre la fotólisis del poliestireno en vacío, sugieren que la reacción más importante es la escisión de enlaces  $\text{C-H}$  (26), habiendo sido identificados, gracias a los espectros E.S.R. obtenidos durante el proceso, los radicales formados en la reacción [2] (27,28).

b) PROPAGACION : Además de la producción de radicales según la secuencia de reacciones anteriormente expuesta, los radicales formados pueden dar lugar a la formación de nuevas especies. Los radicales hidrógeno, de gran movilidad, pueden abstraer un nuevo hidrógeno de la cadena con formación de hidrógeno molecular y otro radical.

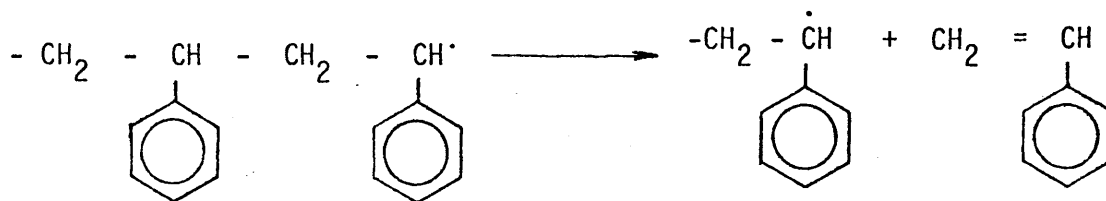
Los radicales fenil, aunque de movilidad restringida, reaccionarán solamente con sus inmediatos alrededores, siendo la reacción mas probable:



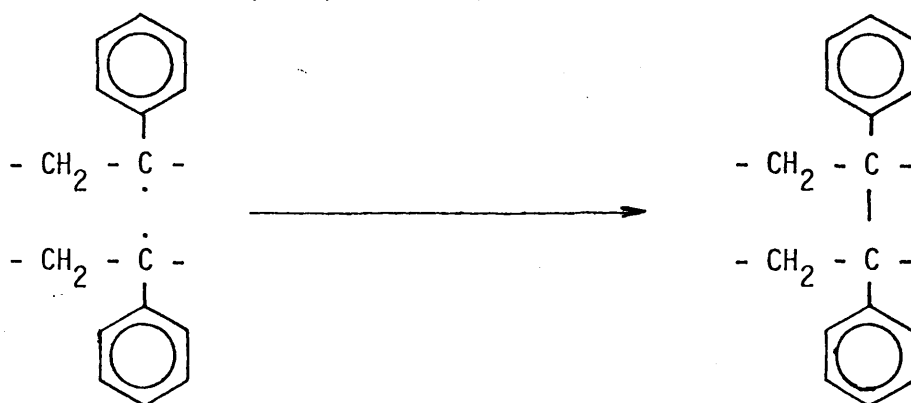
Los macroradicales, aunque de movilidad aún más restringida en el estado sólido, pueden dar lugar a roturas de cadena por desproporcionamiento:



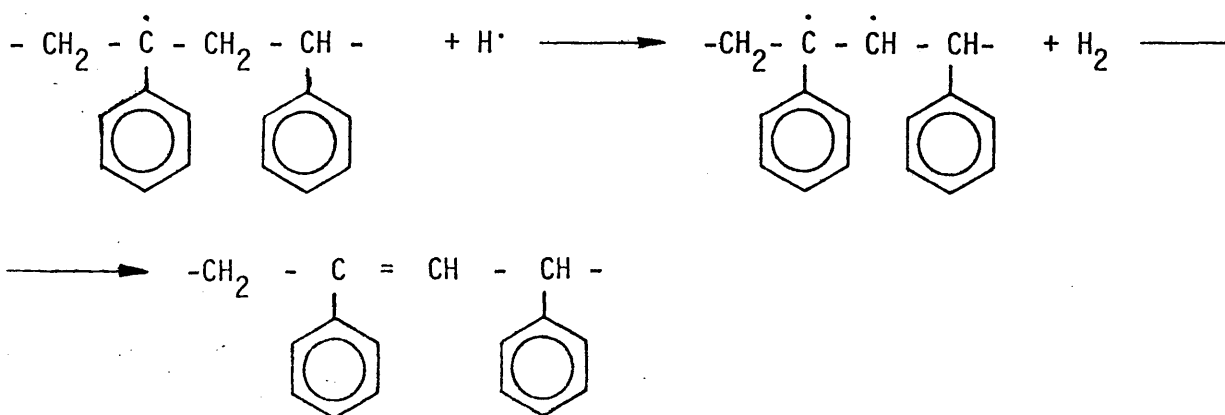
Cuando se forma un radical en un grupo final, puede tener lugar una secuencia de despolimerización de monómero:



c) TERMINACION : La desactivación de los radicales libres tiene lugar por combinación de dichos radicales con formación de productos inertes. Así, los radicales de hidrógeno, en base a su gran movilidad, pueden fácilmente recombinarse con formación de hidrógeno molecular, único producto gaseoso identificado en la fotólisis del poliestireno irradiado a  $2537 \text{ \AA}$  en vacío (26). Los macroradicales, siempre que estén próximos, darán lugar a entrecruzamientos:



siendo posible, por razones de restricción de movimientos, que los radicales puedan migrar a lo largo de la cadena hasta ser atrapados por otro radical ó bien por impurezas existentes en el medio. De igual forma, la abstracción de un hidrógeno de la cadena por un hidrógeno radical, dará lugar a la formación de hidrógeno molecular y un doble enlace sobre la cadena:



formándose secuencias insaturadas a las que se les atribuye el amarilleamiento observado durante la irradiación (30), aunque -- otros autores lo atribuyen a la fotoisomerización de moléculas de benceno formadas en la degradación o bien a los anillos bencénicos del poliestireno con formación de estructuras tipo fulveno - (31).

## 2.2-FOTODEGRADACION EN PRESENCIA DE AIRE

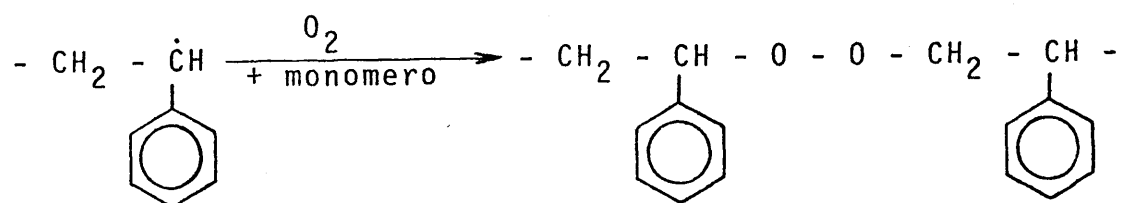
Cuando el poliestireno es irradiado con luz ultravioleta en presencia de oxígeno, los principales tipos de reacción que tienen lugar son escisiones, entrecruzamientos, y degradaciones oxidativas (32-34)

La velocidad del proceso de fotodegradación oxidativa, es directamente proporcional a la presión de oxígeno, dependiente de la temperatura y de la longitud de onda e independiente del peso molecular (25,36).

a) INICIACION: Aunque se admite que por debajo de 280 nm. la formación de macroradicales tiene lugar por escisión de los enlaces C-H y/o C-C, siguiendo la secuencia de reacciones anteriormente descritas (reacciones 1 a 4), se ha considerado como probable la iniciación mediante la reacción de oxígeno singlete con el poliestireno (31).

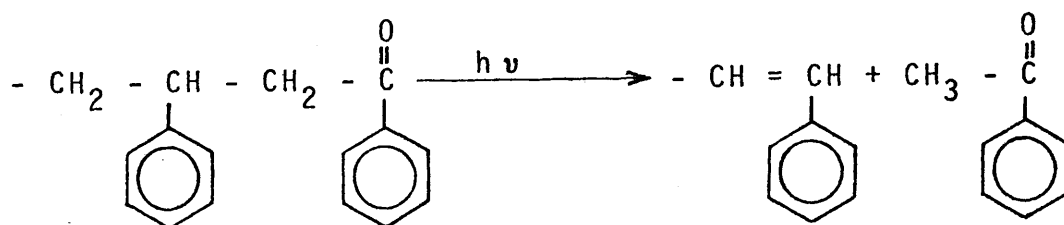
Para mayores longitudes de onda, el mecanismo de iniciación es difícilmente explicable según anteriores consideraciones. --- Mientras para unos esta iniciación es debida a la fotólisis de -

grupos peroxídicos formados durante la etapa de síntesis del polímero (62):



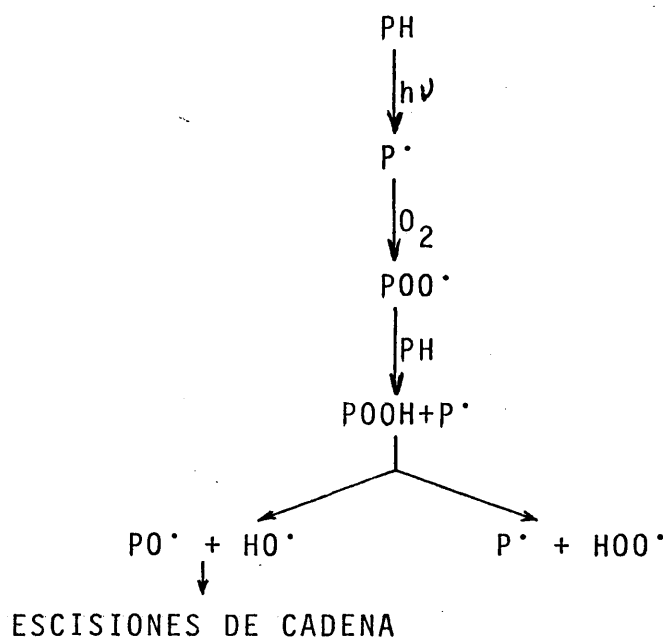
para otros es debida a la presencia de grupos alquil-fenil-cetona como grupos finales en el poliestireno (35,67,68), formados igualmente durante el proceso de polimerización por descomposición de los peróxido-poliestireno.

Mientras que en el primer caso consideran que son los radicales alcoxi producidos en la fotólisis del peróxido los que inician el proceso de fotooxidación, en el segundo caso es la fotólisis de los grupos carbonilo aromáticos la que, probablemente por un proceso tipo Norrish II, conduce a la producción de acetofenona:



La acetofenona formada, sería fácilmente excitada en su estado triplete, a partir del cual transferiría su energía al oxígeno, verdadero iniciador del proceso. Esta última explicación parece la más consistente, tanto por su confirmación experimental (35,67-70), como por la explicación de anteriores resultados (31).

b) PROPAGACION : Los macrorradicales formados en la etapa de iniciación reaccionan con las moléculas de oxígeno siguiendo la secuencia de reacciones establecidas en la teoría de hidroperoxidación (38) :



Representando:

PH = polímero

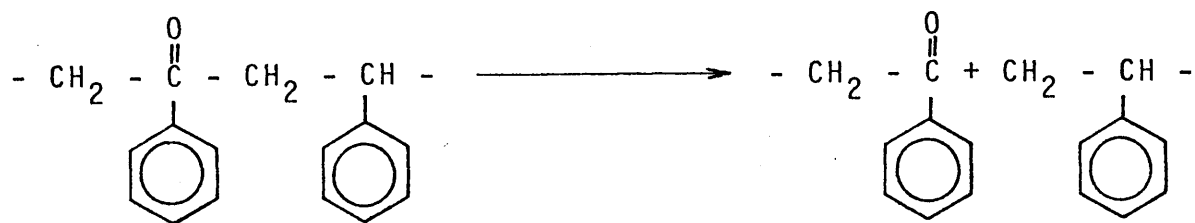
P<sup>•</sup> = polímero radical

POO<sup>•</sup> = polímero peroxi-radical

PO<sup>•</sup> = polímero alcoxi-radical

Las reacciones de escisión, tienen lugar por desproporcionamiento en la forma anteriormente descrita, que en el caso de los

polímeros alcoxi-radical producidos en la fotólisis de los hidroperóxidos, da lugar a la formación de grupos acetofenona:



confirmada por diferentes autores (67-70), así como las restantes secuencias del esquema propuesto.

c) TERMINACION : Tiene lugar a través de todas aquellas posibles reacciones entre radicales libres que conduzcan a la formación de productos inertes, algunas de las cuales fueron ya descritas.

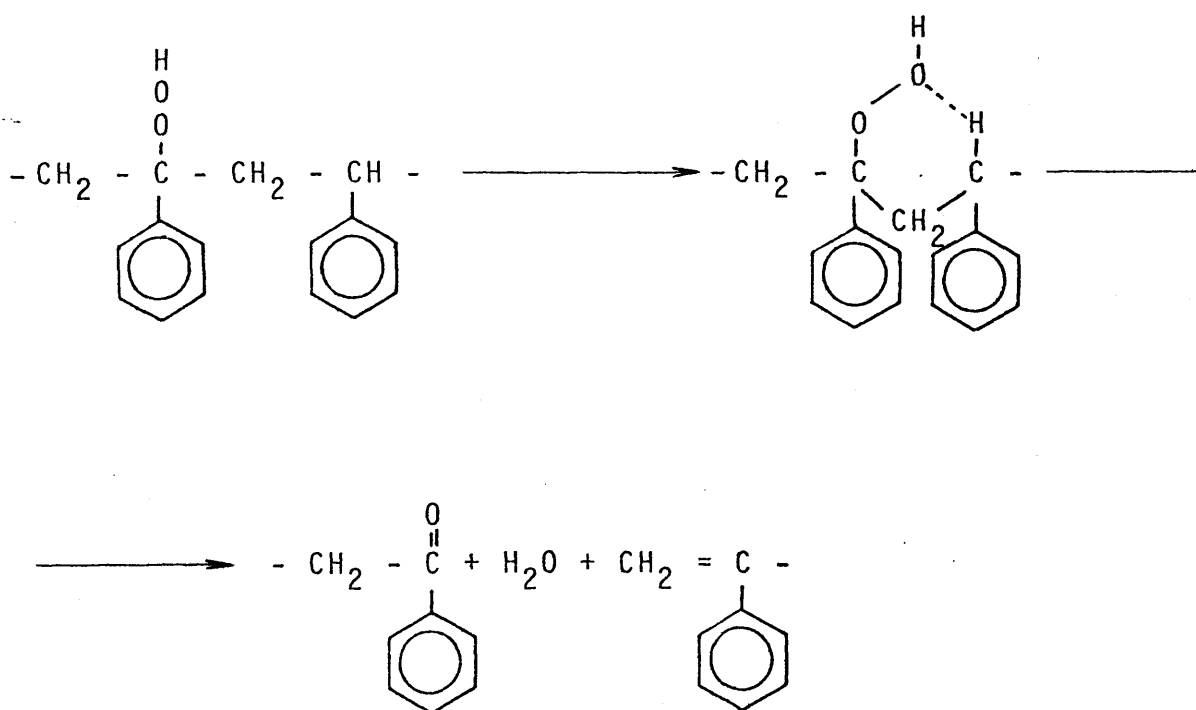
El desarrollo de nuevos métodos analíticos y el perfeccionamiento de los ya existentes, permite profundizar con conocimiento de causa, en el mecanismo de fotodegradación.

Así, por ejemplo, la detección y cuantificación de los productos volátiles formados durante la fotólisis y su variación en función de las condiciones de irradiación, ha permitido aclarar en algunos casos la extensión del proceso que los origina. Los productos volátiles desprendidos del polímero e identificados -- son: agua, dióxido de carbono, hidrógeno, monóxido de carbono, metano, benceno, estireno, alcohol, bencilo y benzofenona (24,25 30,36,39.40).

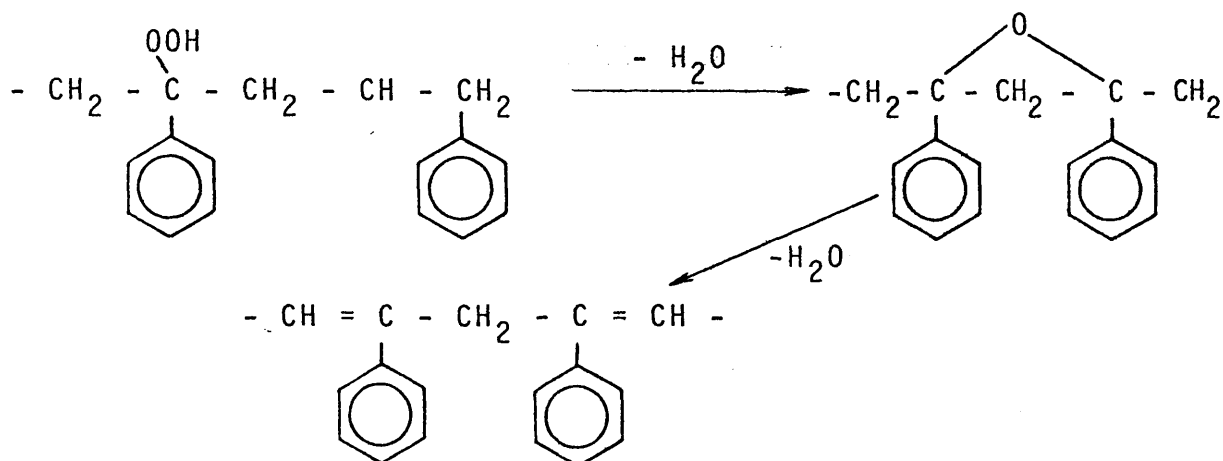
Su presencia justifica claramente la secuencia de reacciones anteriormente expuesta, excepto la presencia de agua, cuya formación es ampliamente discutida a partir de los grupos hidroperóxidos, admitiéndose las siguientes posibilidades:



- 1°) Abstracción por los radicales  $\text{HOO}^\bullet$ , formados en la descomposición de los grupos hidroperóxidos, de un átomo de hidrógeno del polímero con formación de agua oxigenada, bien por abstracción de los radicales  $\text{HOO}^\bullet$  de un átomo de hidrógeno del polímero o bien por combinación de dos radicales, y subsecuente descomposición de la misma (25).
- 2°) Formación, a partir de los hidroperóxidos, de un ciclo de --seis como intermedio y ulterior descomposición del mismo --- (25,30,41,42):



3º) Deshidratación directa del hidropéroxido, con formación de - un óxido deshidratable (40) :



La espectroscopia de infrarrojo suministra así mismo, una apreciada información sobre el transcurso del proceso de fotodegradación oxidativa del poliestireno. Dos son las bandas de absorción formadas, atribuidas a la formación de grupos hidroxilo (región  $3.600 - 3.400 \text{ cm}^{-1}$ ) y a la formación de grupos carbonilo (región  $1.800 - 1.700 \text{ cm}^{-1}$ ) (30,41,43-48). La asignación de estructuras a las absorciones observadas en la región del grupo carbonilo, difiere de unos autores a otros y así, mientras para unos (41) las absorciones corresponden a estructuras acetofenónicas, para otros (37) corresponden a grupos dialdehidos conjugados formados por apertura de los anillos bencénicos, durante la irradiación U.V. en presencia de oxígeno.

Sobre la evolución de color a medida que transcurre el proceso, existen igualmente diferentes teorías:

- Formación de estructuras acetofenónicas (41,30,42,49-52).
- Formación de dobles enlaces conjugados (30).
- Formación de estructuras quinónicas (39).
- Formación de grupos finales bicarboxílicos (53), aunque se ha demostrado posteriormente por R.M.M. que la formación de estructuras dicarbonílicas no tiene lugar (41).

### 2.3- FOTODEGRADACION EN SOLUCION

El interés que presenta el estudio de la fotodegradación de un polímero en solución, está basado en la eliminación de las limitaciones que imponen el estado sólido al transcurso de determinados fotoprocesos primarios, restringidos por razones de difusión y movilidad molecular (54,55). La eliminación de tales restricciones al estudiarse en solución, permite el que determinado proceso tenga lugar en una extensión adecuada, de tal forma que su transcurso pueda ser estudiado, así como otra serie de ventajas de tipo experimental. En contrapartida, la selección del disolvente viene condicionada por la inercia del mismo, ya que en caso contrario el efecto del disolvente puede traducirse en una falsa interpretación de los resultados.

Uno de los efectos frecuentemente observados debido al disolvente es el "efecto caja", consistente en el enclaustramiento de los pares de radicales formados, al ser rodeados estos por las moléculas de disolvente, aumentando así la probabilidad de su recombinación antes de que los radicales se puedan difundir en el me--

dio y reaccionar separadamente con otras especies. En el caso de la fotodegradación de polímeros, este efecto ha sido detalladamente estudiado (56-61)

Por el contrario, en ciertos casos, el interés del estudio del proceso de fotodegradación en solución radica en establecer el efecto e influencia que ejerce dicho disolvente, habida cuenta que el polímero está normalmente en contacto con toda una serie de disolventes durante la etapa de su obtención.

Al igual que en el estado sólido, la presencia o ausencia de oxígeno determina en gran medida la naturaleza y el transcurso del proceso.

La fotodegradación de poliestireno en presencia de aire tiene lugar en diferentes disolventes (37) cuyos rendimientos cuánticos alcanzan los siguientes valores:

TABLA I

<u>DISOLVENTE</u>	<u><math>\phi \times 10^4</math></u>
CICLOHEXANO	2
DIOXANO	7
BENCENO	34
CLORURO DE METILENO	44
CLOROFORMO	440
TETRACLORURO DE CARBONO	1.130

Cuando se emplea benceno como disolvente en ausencia de oxígeno, no se observan ni reacciones de escisión ni de rotura (30), aunque en algunos casos se ha detectado una disminución del peso

molecular con el tiempo de irradiación (62,63). Esta contradicción será tal vez debida a las diferentes condiciones experimentales utilizadas, ya que es de esperar que el benceno actúe como un filtro para las radiaciones U.V., no solo absorbiéndolas sino desactivando aquellas posibles moléculas de poliestireno que hubiesen sido activadas en el caso de haber absorbido luz U.V. --- Cuando se emplea como disolvente benceno saturado de oxígeno, la disminución del peso molecular de la disolución es apreciable. - El hecho de que este proceso tenga lugar para longitudes de onda superiores a 280 nm, región en la cual el poliestireno puro no absorbe, complica su interpretación como vimos anteriormente para el estado sólido. Unos (31), sugieren un mecanismo de fotooxidación a partir de la formación previa de oxígeno singlete. Para otros (62,64), este proceso de degradación es el resultado de la descomposición de enlaces fotolábiles (imperfecciones) distribuidos al azar a lo largo de la cadena. Entre estos enlaces fotolábiles, cabe incluir a los dobles enlaces, estructuras oxigenadas ... (65,66). Las curvas experimentales de degradación, apoyan esta última sugerencia, ya que a una elevada velocidad inicial de degradación, correspondiente a la rotura de los enlaces lábiles, le sigue una marcada disminución de esta velocidad, correspondiente a una degradación gradual oxidativa con formación y -- descomposición de hidroperóxidos.

Otros disolventes estudiados, muestran un marcado efecto acelerador en la fotólisis del poliestireno en solución, conse---

cuencia de la formación de radicales libres durante la irradiación de estos disolventes, capaces de creación de radicales por abstracción sobre la cadena de poliestireno y subsiguiente continuación del proceso fotooxidativo en la forma detallada en el esquema anteriormente descrito.

### 3.- FOTODEGRADACION SENSIBILIZADA DE POLIESTIRENO

Es un hecho ampliamente comprobado, el que la vulnerabilidad de los polímeros comerciales frente a las radiaciones ultravioleta naturales o artificiales, se vé notablemente incrementada por la presencia de grupos ajenos en su cadena y/o por la presencia de trazas de determinado tipo de impurezas (71,72).

Los grupos ajenos a los que normalmente es de esperar que es ten presentes en la estructura de un determinado polímero, son -- formados fundamentalmente durante el proceso de transformación de moldeo, operación que normalmente requiere altas presiones y temperaturas. Estos grupos, tales como hidroperóxidos, carbonilo, hidroxilo, así como enlaces insaturados, se ha demostrado que estan presentes en un polímero en función de su historia térmica y que ejercen un marcado efecto sobre su fotoestabilidad (73,77). Además de las impurezas "internas" citadas, trazas de compuestos añadidos básicamente durante el proceso de polimerización como catalizadores, emulsificantes, disolventes, ....., quedan retenidos en proporción variable en el polímero obtenido. Son estos compuestos orgánicos e inorgánicos, los que pueden igualmente inducir y acelerar reacciones fotoquímicas muy variadas en el polímero. Estas-



reacciones, que han sido ampliamente estudiadas, se encuentran - detalladamente revisadas en la bibliografía (78-83).

Atendiendo exclusivamente a aquellas reacciones fotoquímicas que conducen directa ó indirectamente a degradaciones ó roturas - en la cadena del polímero, cabría clasificar la actuación de estos compuestos como:

- 1º) Fotoiniciadores.- Aquellos compuestos que al absorber luz, -- son excitados a un estado, a partir del cual tiene lugar una escisión homolítica de alguno de sus enlaces con formación de radicales libres capaces de iniciar la degradación y oxidación del polímero, siguiendo la secuencia de reacciones secundarias típica de estos procesos.
- 2º) Fotosensibilizadores.- Aquellos compuestos que al ser excitados por la luz, transfieren su energía de excitación a las moléculas de polímero ó al oxígeno, teniendo lugar de esta forma reacciones de degradación y oxidación en el polímero.
- 3º) Sensibilizadores Fotoópticos.- Aquellos compuestos que amplían la sensibilidad óptica de un polímero a radiaciones de longitud - de onda más larga. Se favorecen de esta forma las reacciones de - fotodegradación y de fotoentrecruzamiento.

En la práctica y para la mayor parte de los casos, un determinado compuesto químico puede actuar como fotoiniciador ó como - fotosensibilizador, dependiendo fundamentalmente de las condiciones de reacción, razón por la cual es difícil definir ó distinguir entre ambos, habiendose adoptado el término general de -----

"reacción fotosensibilizada" para aquellas reacciones que son activadas indistintamente por fotoiniciadores o fotosensibilizadores (84).

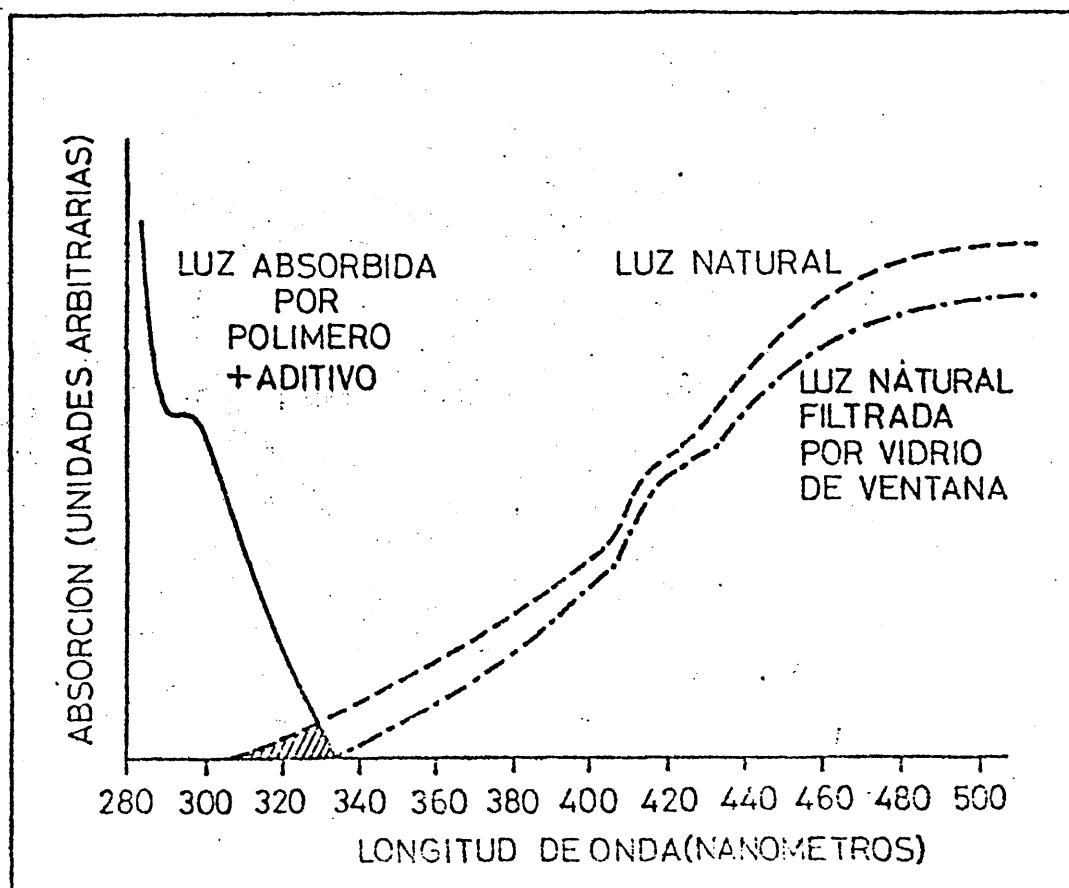
Atendiendo a la naturaleza de estos compuestos, cabe en -- principio agruparlos en compuestos inorgánicos y compuestos orgánicos. Dentro del primer grupo, las sales, óxidos y complejos metálicos, y más concretamente de los metales de transición, pre--sentan un notable efecto catalítico sobre los procesos de des---trucción de polímeros (77,85-87). La acción de los iones y com--plejos de los metales de transición, se ve considerablemente acelerada por la presencia de "prooxidantes" del tipo hidroperóxido y carbonilo, bien por que existan en el polímero o bien porque - hayan sido intencionadamente adicionados (88). Esta línea, ini--ciada y desarrollada por Scott (89), ha tenido numerosos seguidores como lo demuestra la publicación de patentes similares y que estan dando lugar a serias controversias, ya que existe la posi--bilidad de infrngimiento (76). Sin embargo, aunque la acción de este tipo de compuestos es eficaz desde el punto de vista del --fin perseguido, la práctica está demostrando su inutilidad, ya - que presentan serios inconvenientes tales como: elevada toxici--dad de la mayor parte de los mismos, lo cual elimina su empleo - en la fabricación de envases que han de estar en contacto con --alimentos ; baja compatibilidad con determinados polímeros, lo ---cual plantea serios problemas de mezclado y homogenización.

Dentro del grupo de compuestos orgánicos se ha probado que los peróxidos y azocompuestos, normalmente utilizados como generadores de radicales via térmica en la iniciación de una polimerización, bajo irradiación U.V. conducen igualmente a la formación de radicales que inician la fotodegradación oxidativa del cis-1,4 poliisopreno en solución (90,91). Dada la baja energía de activación para la disociación de estos compuestos, su utilización presenta el inconveniente de que su acción se inicia aún en ausencia de luz una vez que han sido incorporados al polímero. - Otros compuestos orgánicos de recién probada efectividad son las quinonas (92) y la benzofenona (93,94), que aceleran de forma -- apreciable la fotodegradación del polipropileno.

Aunque en la bibliografía científica los antecedentes sobre el tema son muy restringidos, tal y como anteriormente hemos indicado, sin embargo, la profusión de patentes aparecidas al respecto durante los últimos cuatro años es tal que sobrepasa actualmente el número de las doscientas. En ellas se describe la utilización de forma indiscriminada de los aditivos más dispares, algunos de ellos de inexplicable y dudosa actividad, por lo que una descripción sistemática de dichas patentes resulta inviable.

A la iniciación del presente trabajo, y ante la prácticamente total ausencia de antecedentes sobre el tema, decidimos centrar nuestro estudio en la utilización de aditivos del tipo cetonas aromáticas. Las razones que nos impulsaron a ello fueron: su probada sensibilidad frente a las radiaciones ultravioletas, que

las hace muy efectivas como fotoiniciadores de polimerización -- (95-96); ser compuestos comerciales y fácilmente sintetizables; el ser posible su utilización como aditivos en polímeros que pueden estar en contacto con alimentos, al no estar incluidos en -- las normas de toxicidad de determinados países (97); ser perfectamente compatibles con los polímeros convencionales (98), y por último, presentar unas adecuadas características de absorción, -- de tal forma que su acción solo tenga lugar bajo longitudes de -- onda del espectro solar inferiores a 330 nm, región no transmitida por los vidrios de ventana ordinarios, asegurando de esta forma su estabilidad en el interior de viviendas y locales comerciales.



### 3.1.- SELECCION DE ADITIVOS

Como guía de selección previa se tomaron compuestos carbonílicos capaces de inducir fotoquímicamente reacciones de fragmentación, de abstracción de hidrógeno y de transferencia. Adicionados en una proporción del 0,1 por ciento en peso a un poliestireno patrón, eran irradiados durante veinticuatro horas en una unidad -- Ceast siguiendo el procedimiento y condiciones descritas en la -- Parte Experimental de la presente Memoria.

De este sondeo previo fueron seleccionados aquellos capaces de disminuir, al menos, en un 35% el peso molecular de poliestireno de partida al que ha sido adicionado.

Para los compuestos así seleccionados, fué repetida la experiencia junto con un poliestireno sin aditivo y para tiempos de irradiación de seis, doce y veinticuatro horas. Los resultados obtenidos demostraron una mayor eficacia para los benzofenonas, benzoinas, Naftaleno, O-aciloximas, fenil-polivinil-cetona, furoina y bencilo (figura 1). Estos compuestos y sus derivados agrupados por familias, han sido la base de partida para el estudio que se describe a continuación, excepción hecha de la benzofenona ya utilizada con este fin por otros autores (93-94).

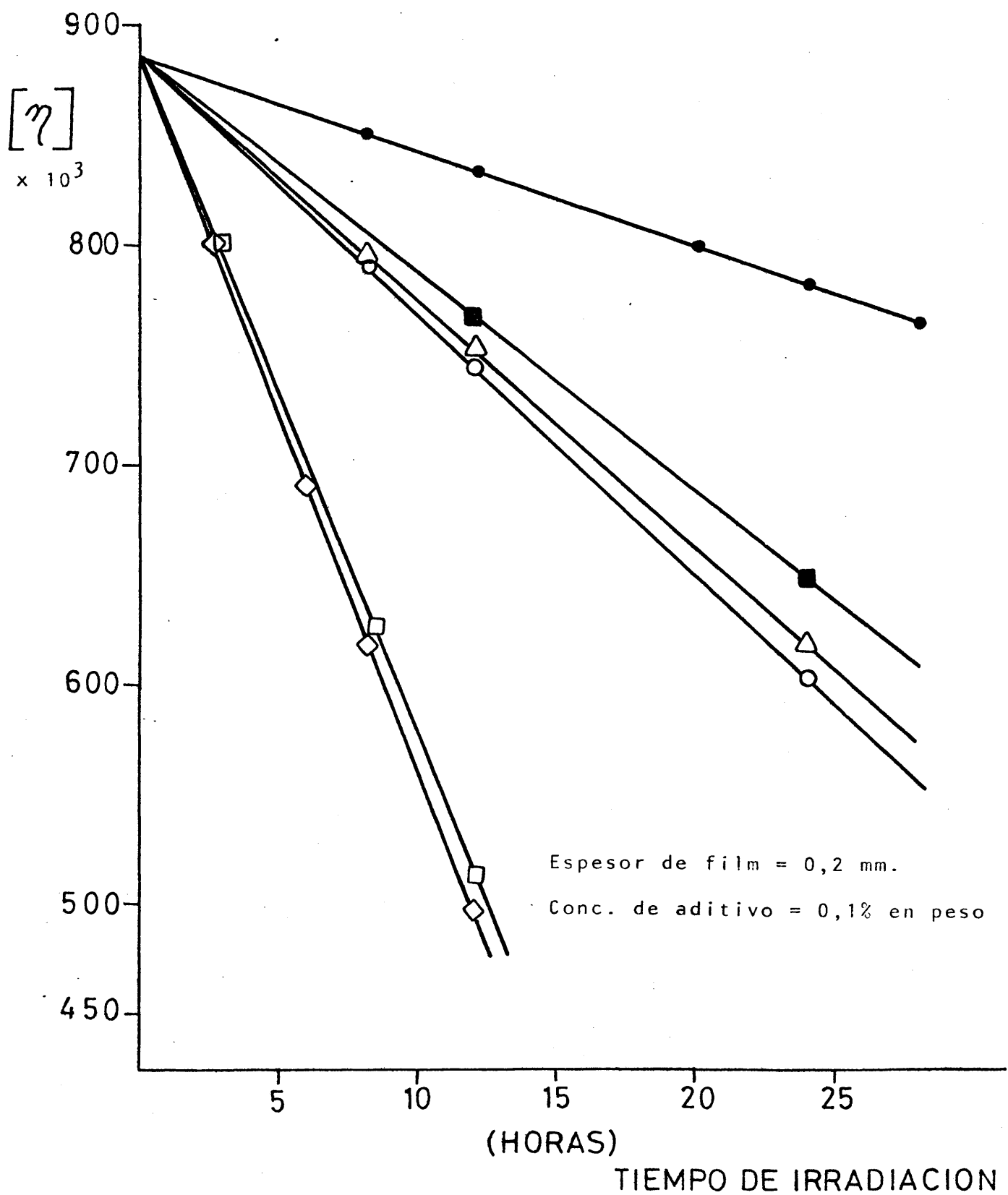
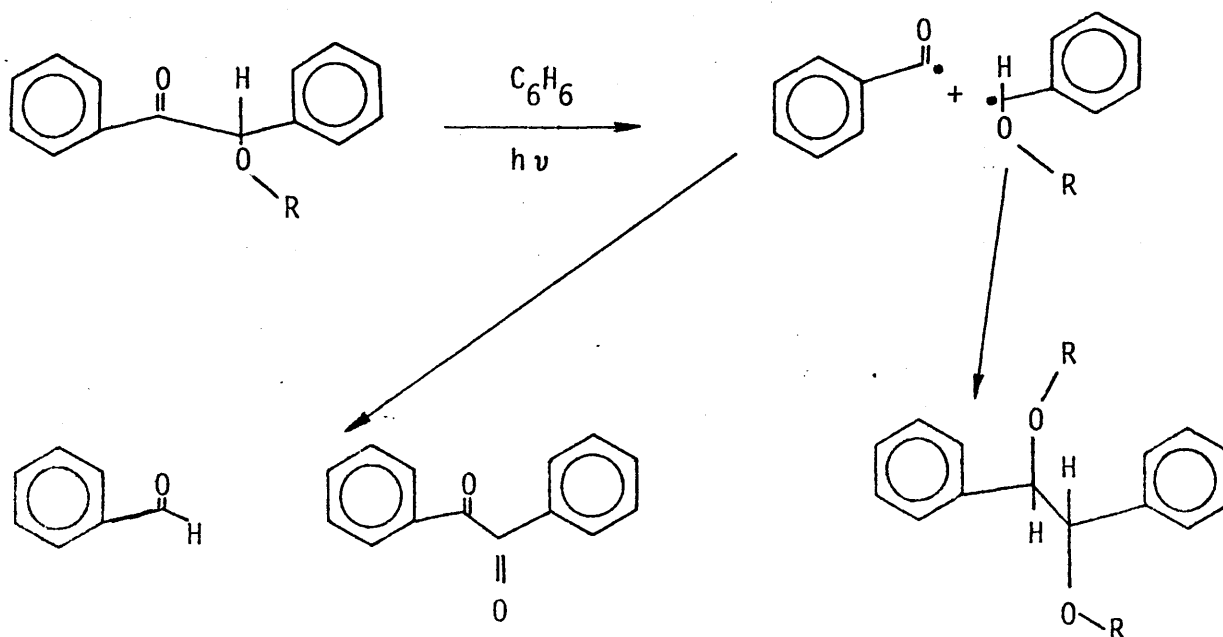


Figura 1: Fotodegradación al aire de films de poliestireno ● y poliestireno con: △ Benzofenona, ○ Polifenilvinil cetona, ◇ ben zoina, □ Antraquinona, ■ O'Aciloxima.

### 3.2.- BENZOINA Y DERIVADOS

A pesar del incremento en el desarrollo de nuevos compuestos carbonílicos aromáticos que sufren fragmentación por irradiación frente a la luz U.V., la benzoina y sus derivados siguen siendo utilizados como fotoiniciadores en la polimerización de compuestos vinílicos (estireno, metil metacrilato) (99-107), así como en gran número de usos industriales tales como manufactura de platos de impresión (100), formulación de pinturas, tintas para impresión y recubrimiento de superficies(106).

La fotoquímica de la benzoina y éteres de benzoina ha sido bien estudiada por diversos autores por sensibilización (102) y quenchin (108-110). Los citados estudios indican que estos compuestos sufren una fácil fotofragmentación - Norrish tipo I con rotura en  $\alpha$ , dando lugar a radicales benzoilo y benzoil-eter siguiendo la secuencia de reacciones mostradas en el esquema.



Dichos radicales en presencia de oxígeno dan lugar a la for- mación de ácidos y esteres benzóicos.

Aunque existe una total coincidencia en que son los radicales benzoilo y benzoil-eter los que se forman directamente en la fragmentación de los derivados de la benzoina, sin embargo, la discrepancia surge a la hora de deducir a partir de que estado, - singlete ó triplete, tiene lugar la rotura en  $\alpha$ .

Heine y colaboradores (108), realizando ensayos de quen- -- ching con naftaleno y piperilene, observaron que la reacción no era inhibida, y dado que la rotura en  $\alpha$  es a menudo más rápida - que la transferencia de energía al estado triplete del piperilene ó naftaleno, suponen que esta rotura transcurre muy probablemente a partir de un estado singlete excitado.

Otros autores (110), a partir de los resultados obtenidos - en ensayos de sensibilización, junto con el comportamiento exhibido por estos compuestos frente a ciertos inhibidores, consideran que la rotura en  $\alpha$  tiene lugar a partir del estado triplete.

Aunque recientes investigaciones sobre la fotólisis de estos compuestos, llevadas a cabo con quenchers paramagnéticos, -- muestran la evidencia de que la rotura en  $\alpha$  transcurre vía triplete (111), sin embargo, las controversias en torno al tema siguen latentes.

De forma paralela a los estudios de fotólisis directa de -- benzoina y sus derivados, los trabajos en los que son utilizados estos compuestos como fotoiniciadores de polimerización, han estado dirigidos a establecer por un lado el mecanismo de iniciación y por otro la relación entre la estructura de los diferentes derivados con la reactividad.



Respecto al mecanismo de actuación de estos compuestos, y a la vista del esquema de fotofragmentación mostrado anteriormente, es fácilmente predecible que en presencia de un monómero --- reactivo, los radicales benzoil y los radicales benciléter, iniciarán la polimerización radical del mismo en la forma convencional. El dispar comportamiento de estos compuestos de unas polimerizaciones a otras, hicieron suponer en un principio que el mecanismo de iniciación no seguía tales predicciones, hasta que muy recientemente se ha demostrado de forma concluyente (112), que la reacción es iniciada efectivamente por los radicales benzoil- y bencil-éter y terminada predominantemente por desproporcionamiento de los finales de cadena en crecimiento. Las variaciones de eficacia pueden ser atribuidas a reacciones entre los radicales iniciadores así como a su participación variable en las reacciones de terminación, aunque siempre en una extensión no significativa.

La reactividad aparente de estos compuestos como iniciadores, se ha demostrado que está relacionada en los valores hallados para la velocidad de fragmentación, coincidentes con los resultados obtenidos por quenching (96), y no dependiente de una presumible diferente reactividad de los radicales primarios formados, atribuyéndose una estrecha dependencia entre la eficiencia de estos radicales primarios y la naturaleza y movilidad del medio (95). Así, mientras que en el caso de la benzoina la falta de movilidad del medio puede dar lugar a una recombinación de sus radicales primarios para formar benzaldehído (109), en el caso de los éteres de benzoina es mucho menos probable que esto -- ocurra debido a la ausencia del hidrógeno hidroxílico.

La influencia del medio sobre la reactividad es tan decisiva, que se ha podido comprobar (109,113), que en sistemas con movilidad muy restringida la fotoiniciación puede tener lugar, además de por fragmentación, por abstracción de hidrógeno de -- sus alrededores.

### 3.2.1. Características de absorción de luz

Los espectros de absorción en el ultravioleta de estos compuestos, muestran diferencias en cuanto a la situación de sus máximos de absorción, como se puede observar en la figura 2. Estas diferencias las hemos atribuido a la presencia, en el caso de las moléculas de benzoina y metil-benzoina, de enlaces intramoleculares por puente de hidrógeno, enlaces cuya presencia no es posible para la benzoina-metil-eter y en general cualquier eter.

Una prueba de la presencia de estos enlaces intramoleculares es la similitud observada entre los espectros de estos compuestos cuando se utiliza el metanol como disolvente (figura 3) En este caso los enlaces intramoleculares son desplazados por enlaces intermoleculares entre el grupo carbonilo de la benzoina y el metanol, lo cual se traduce en el pequeño desplazamiento batócrono (rojo) observado en el espectro. Para la benzoina-metil-eter, la formación de puentes de hidrógeno entre su grupo carbonilo y el metanol se traduce en un desplazamiento hipsó--

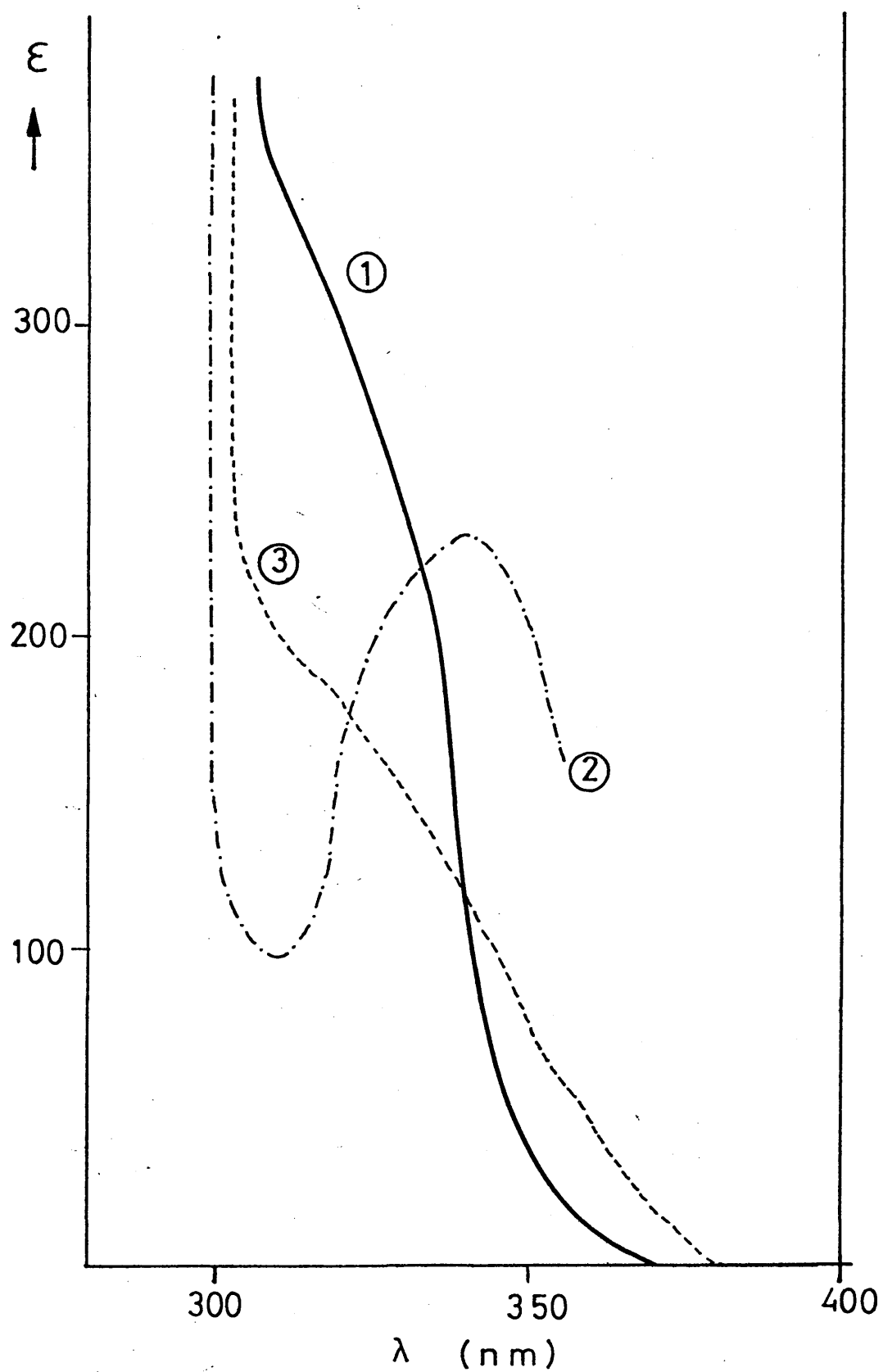


Figura 2: Espectros de absorción en el U.V. de (1) Benzoina, (2) Benzoina Metil Eter, (3) Metil Benzoina. (disolvente: benceno).

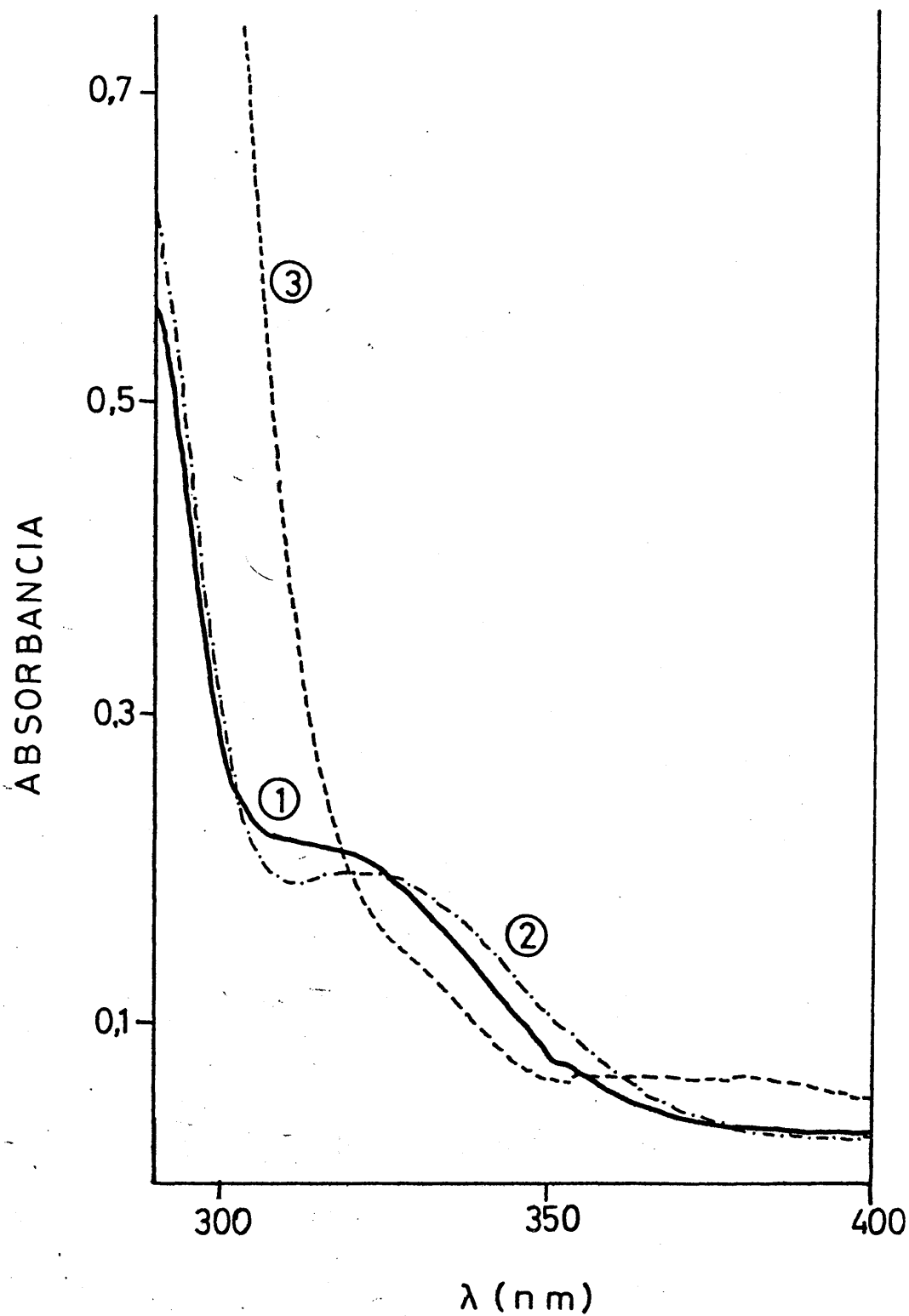


Figura 3: Espectros de absorción en el U.V. de (1) Benzoina, (2) Benzoina Metil Eter, (3) Metil Benzoina. (disolvente: metanol).

cromo (azul) característico de una transición  $n-\pi^*$ . Un comportamiento similar ha sido observado por otros autores para el caso de la acetoina (114).

Las características de absorción de otros éteres de benzoina (figura 2), en principio los descarta como útiles desde el punto de vista del fin perseguido, ya que su absorción por encima de 330 nm., hace sospechar a priori que los mismos sean activos frente a las radiaciones en el interior de viviendas y locales comerciales.

### 3.2.2. Influencia de la concentración

En experiencias preliminares en las que era utilizada la benzoina como aditivo, observamos que existía cierta dependencia entre la velocidad aparente de degradación y la concentración de sensibilizador.

Al objeto de establecer dicha relación, se llevaron a cabo experiencias en disolución de benceno con una concentración en poliestireno de 8 gr/litro y a concentraciones variables en benzoina. La evolución de la viscosidad reducida ( $\eta_{sp}/c$ ) con el tiempo de irradiación para algunas de las concentraciones ensayadas queda reflejada en la figura 4, y para mayores intervalos del tiempo de irradiación en la tabla II. Aún cuando de estas experiencias se desprende de forma cualitativa, la existencia -

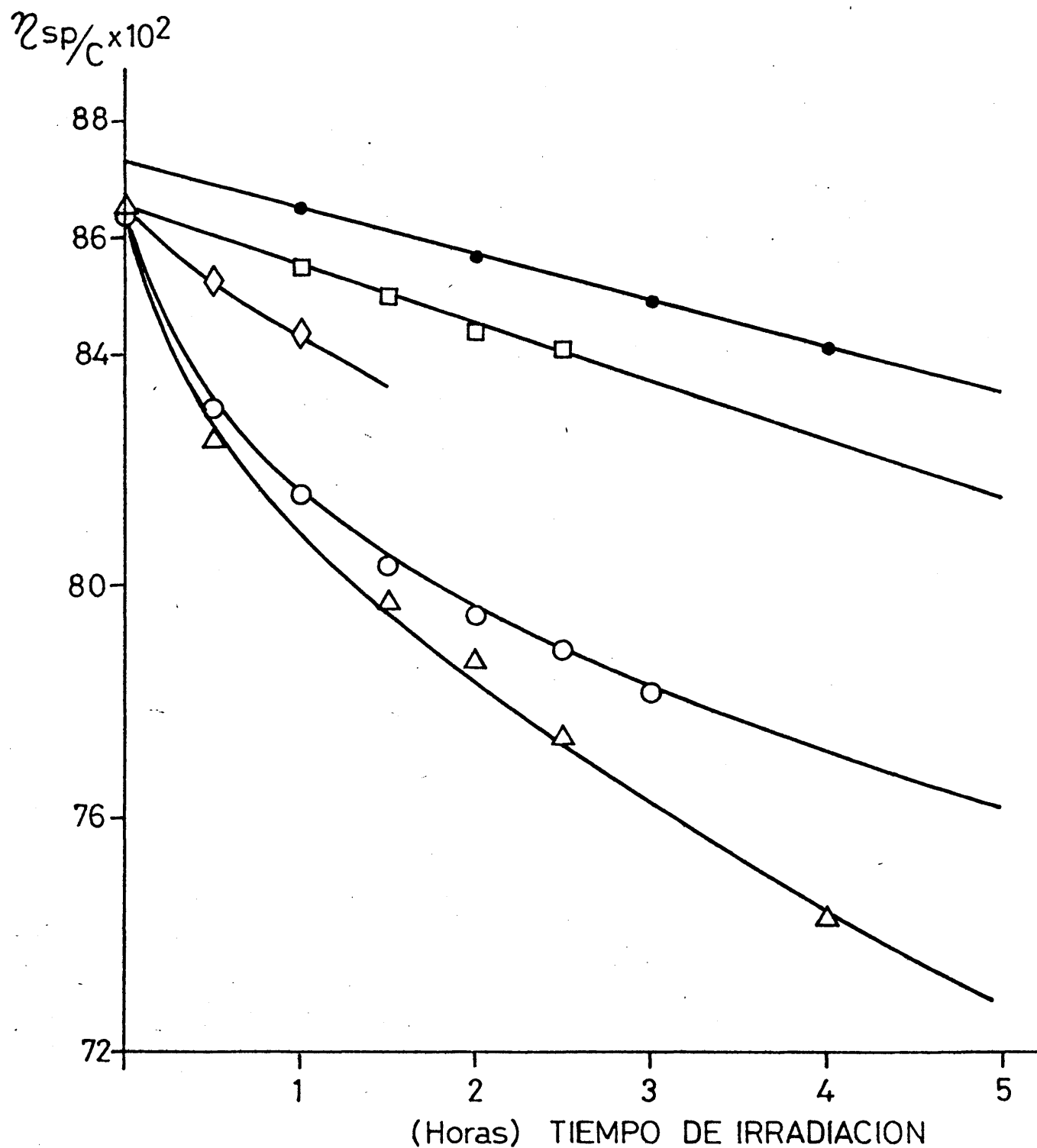


Figura 4: Variación de la viscosidad con el tiempo de irradiación para el Poliestireno ● y Poliestireno-benzoina.

Concentraciones de benzoina:

◻  $c=10^{-4}$  M.; ◊  $c=2 \times 10^{-4}$ ; ○  $c=3 \times 10^{-4}$ ; △  $c=3 \times 10^{-3}$

de una relación directa entre la velocidad aparente de fotodegradación y la concentración de aditivo, a la hora de cuantificar dicha relación es inevitable la utilización de un parámetro indicativo del número de roturas de enlace en la unidad de tiempo.

El número promedio de roturas de enlace ó escisiones de cadena  $S$  por molécula de polímero original, viene dada por la expresión:

$$S = \frac{\bar{M}_{no}}{\bar{M}_n} - 1$$

siendo  $\bar{M}_{no}$  y  $\bar{M}_n$  los promedios en número del peso molecular del polímero sin degradar y degradado respectivamente. Esta expresión es fácilmente transformable en viscosidades intrínsecas teniendo en cuenta la ecuación de Kühn-Mark-Houwink:

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_n^\alpha$$

$$S = \frac{[\eta]_0}{[\eta]}^{1/\alpha} - 1$$

siendo  $\alpha = 0,735$  (115) y  $\eta_0$  y  $\eta$  las viscosidades intrínsecas de la solución original e irradiada respectivamente. A partir de esta ecuación, los anteriores valores de viscosidad son fácilmente transformables en escisiones de cadena y cuya representación gráfica se da en la figura 5. De esta relación es fácilmente calculable la velocidad inicial de degradación, bien gráficamente a partir de la tangente en el origen, ó bien por aproximación polinómica por mínimos cuadrados.

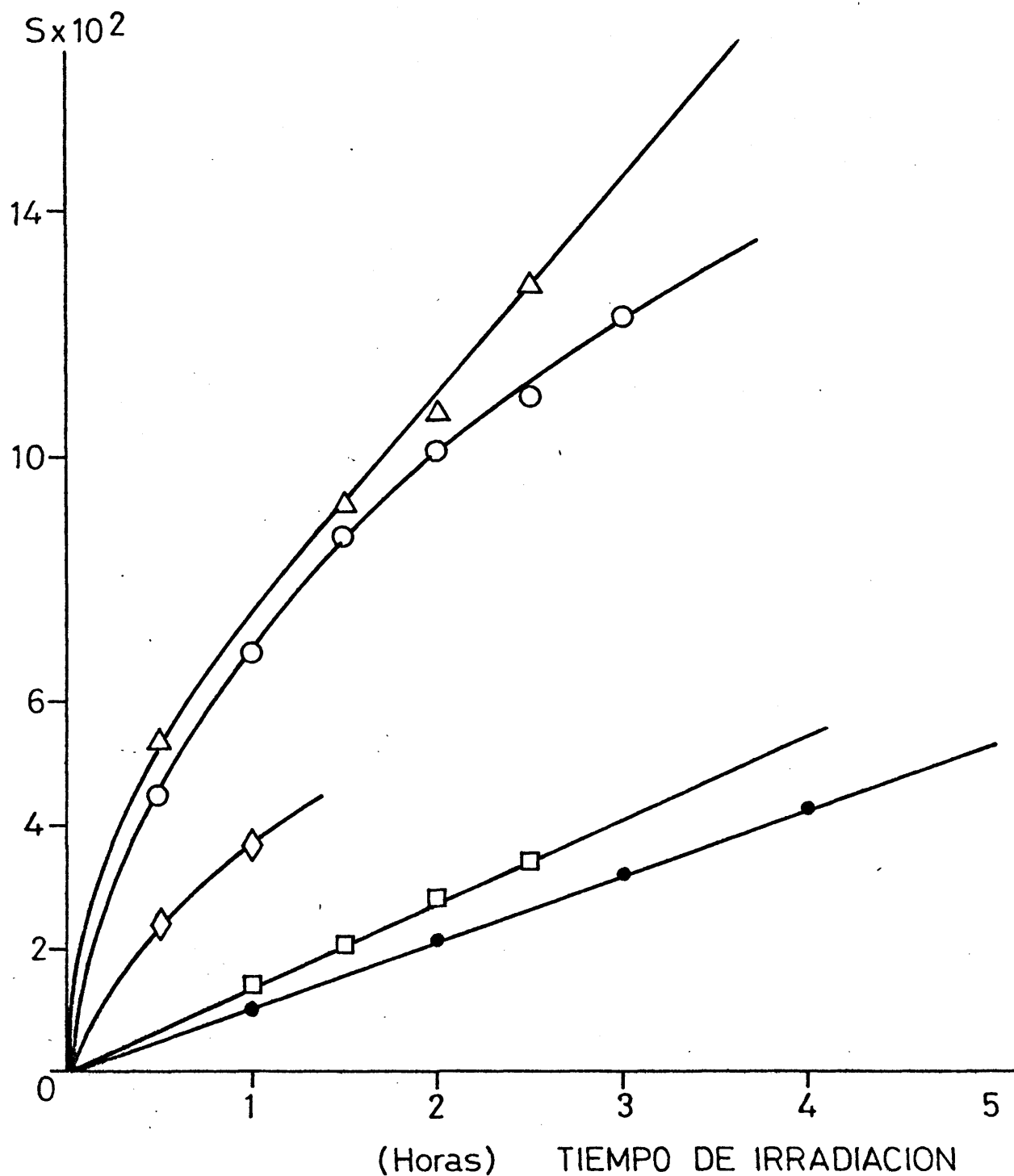


Figura 5: Variación del número de escisiones de cadena con el tiempo de irradiación para el Poliestireno  $\bullet$  y Poliestireno-benzoina.

Concentraciones de benzoina:

$\square$   $c = 10^{-4}$  M.;  $\Diamond$   $c = 2 \times 10^{-4}$ ;  $\bigcirc$   $c = 3 \times 10^{-4}$ ;  $\Delta$   $c = 3 \times 10^{-3}$



Se han seguido ambos procedimientos, aunque el valor analítico es sin duda más exacto. Hay que aclarar, antes de exponer el aparato formal de cálculo, que mientras la integración numérica es una operación que "suaviza" -- los errores de los datos experimentales, es decir, elimina el ruido de los valores experimentales, la diferenciación numérica por el contrario es muy sensible a este ruido ya que errores relativamente pequeños en los datos experimentales pueden deformar sensiblemente el resultado de la diferenciación numérica.

Por tanto, es necesario en primer lugar "suavizar" los datos experimentales ya que las fórmulas de diferenciación numérica son fórmulas de diferenciación de polinomios que ajustan por mínimos cuadrados el material experimental.

Se tiene pues una serie de medidas y se considera que éstas se han obtenido independientemente unas de otras y que los errores de medición siguen la ley normal de distribución de probabilidades. Se busca pues un polinomio tal que su suma sea mínima y del cálculo numérico de la derivada en el origen de coordenadas de este polinomio, obtendremos la velocidad inicial de degradación.

El hecho de que el grado del polinomio sea  $n=2$ , una parábola y cuatro -- puntos igualmente espaciados del origen, se debe a que una recta sea demasiado simple y poco ajustable a los datos experimentales y una parábola de  $n=3$  -- demasiado complicada, pues se utilizarían puntos demasiado alejados del origen.

Los valores obtenidos se resumen en la tabla III y en la figura 6.

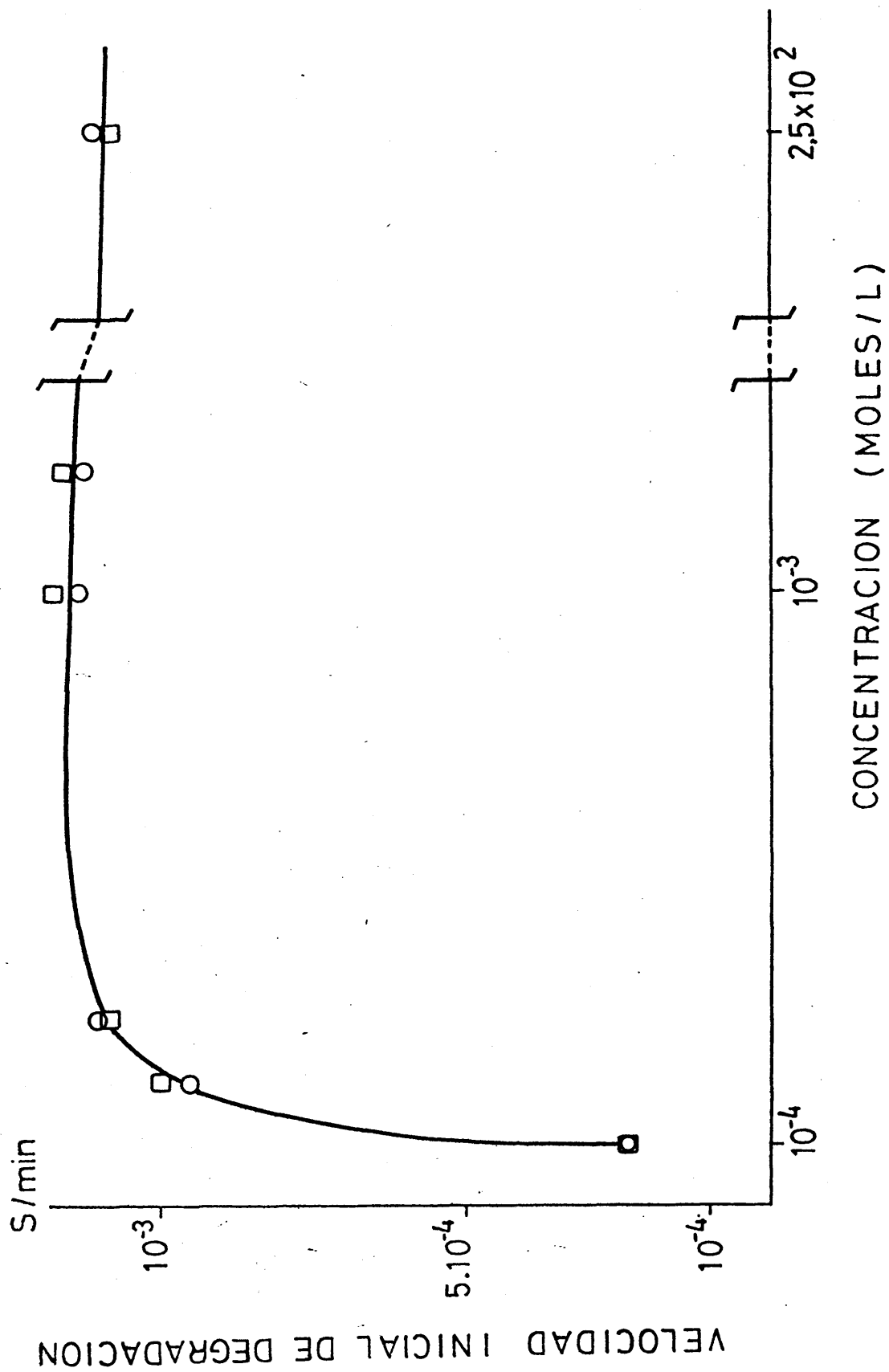
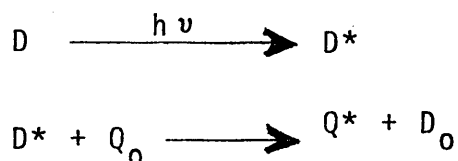


Figura 6: Relación entre velocidad inicial de fotodegradación y concentración para Poliestireno en disolución de benceno sensibilizada con Benzoina: ○ Método gráfico y □ Aproximación polinómica por mínimos cuadrados.

### 3.2.3. Mecanismo de la fotodegradación sensibilizada

Teniendo en cuenta que las posibilidades de reacción de la benzoina una vez excitada por absorción de luz son, la de transferencia de su energía de excitación (al polímero ó a moléculas de oxígeno con formación de oxígeno singlete) y/o descomposición en radicales libres, hemos llevado a cabo un detallado estudio sobre la influencia de diferentes inhibidores y quenchers sobre la cinética de fotodegradación del poliestireno en presencia de benzoina, con el fin de esclarecer el mecanismo de actuación de este sensibilizador.

a) Influencia de quenchers del estado triplete.- La desactivación de una molécula excitada en el estado singlete ó triplete- $D^*$ , puede tener lugar por transferencia de energía a otra molécula aceptora ó quencher  $Q$ , accidentalmente presente en el medio ó bien añadida intencionadamente:



La utilización de quenchers es un procedimiento habitual en fotoquímica a la hora de establecer la naturaleza del estado excitado de una molécula, cuyo detallado estudio ha sido descrito por Turro (116). Para que dicha transferencia tenga lugar, es necesario que el correspondiente estado excitado del aceptor

ó quencher tenga una energía inferior a la del estado excitado del donador D.

A partir de los espectros de fosforescencia de compuestos benzoínicos, se determinó su energía en el estado triplete ---  $E_T = 73,4$  Kcal/mol y el tiempo de vida de dicho estado  $t_T = 30$  m sec.

Se seleccionaron como quenchers del estado triplete el bifenilo, el naftaleno y 1,3 ciclooctadieno, de probada eficacia en los procesos de desactivación y con energías de estado triplete inferiores a la de la benzoina (117,118).

Estos quenchers fueron añadidos al poliestireno en proporciones equimoleculares a la benzoina y bajo idénticas condiciones de irradiación. Los resultados obtenidos se expresan en la figura 7 (tabla IV). Tomando como referencias la cinética de degradación de poliestireno solo y la del poliestireno-benzoina, se observó que los tres quenchers actúan disminuyendo la velocidad de degradación aunque en diferente magnitud, tal y como se puede comprobar en dicha gráfica. Así, mientras el bifenilo --- ( $E_T = 65,7$ ) reduce inicialmente la velocidad de degradación a la mitad, el naftaleno ( $E_T = 60,9$ ), lo hace en una mayor proporción y el 1,3 ciclooctadieno la inhibe totalmente. Estas diferencias son comprensiblemente asignables a una diferente eficacia en el quenchin relacionada con las respectivas energías del estado triplete de estos compuestos.

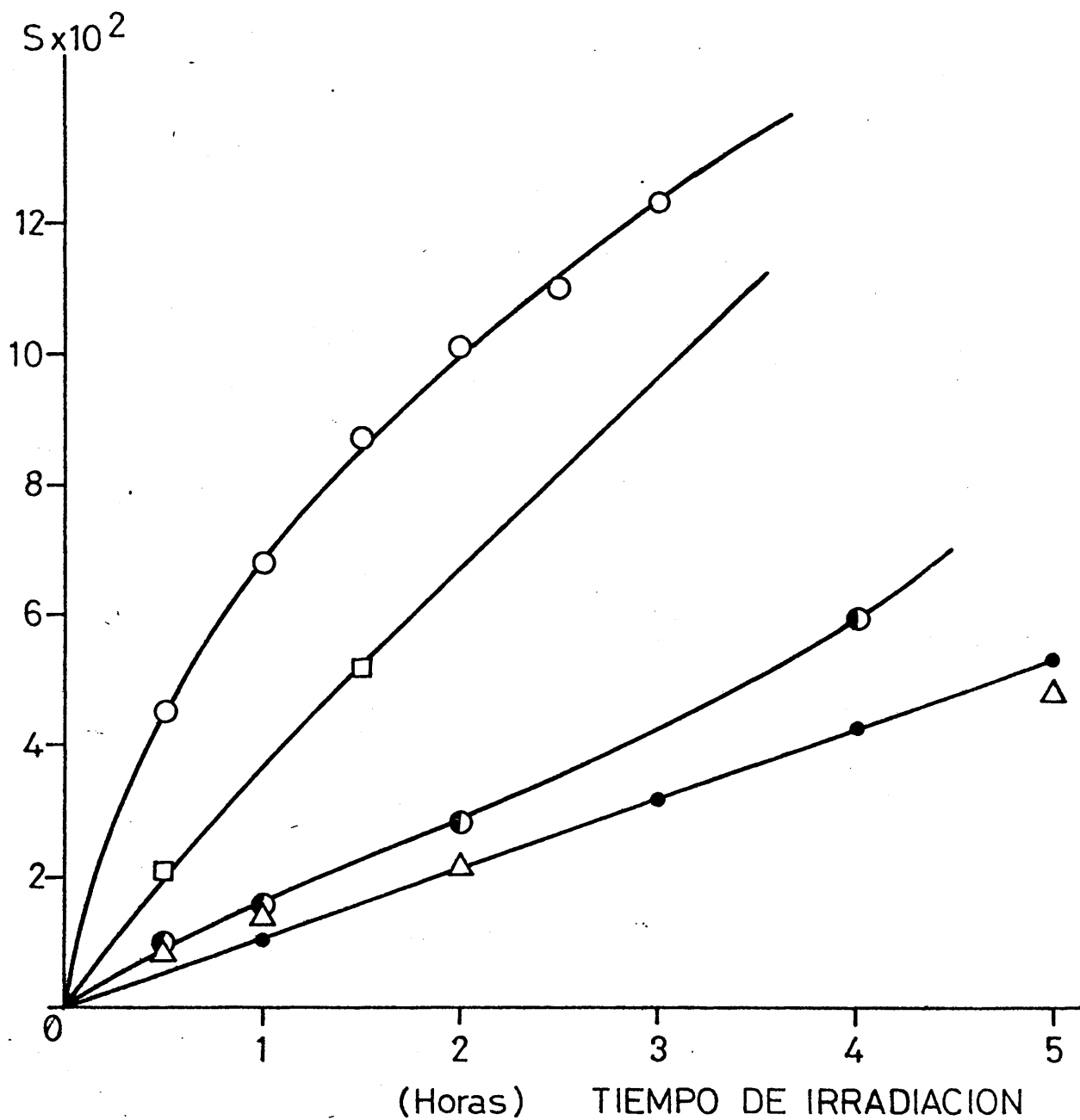
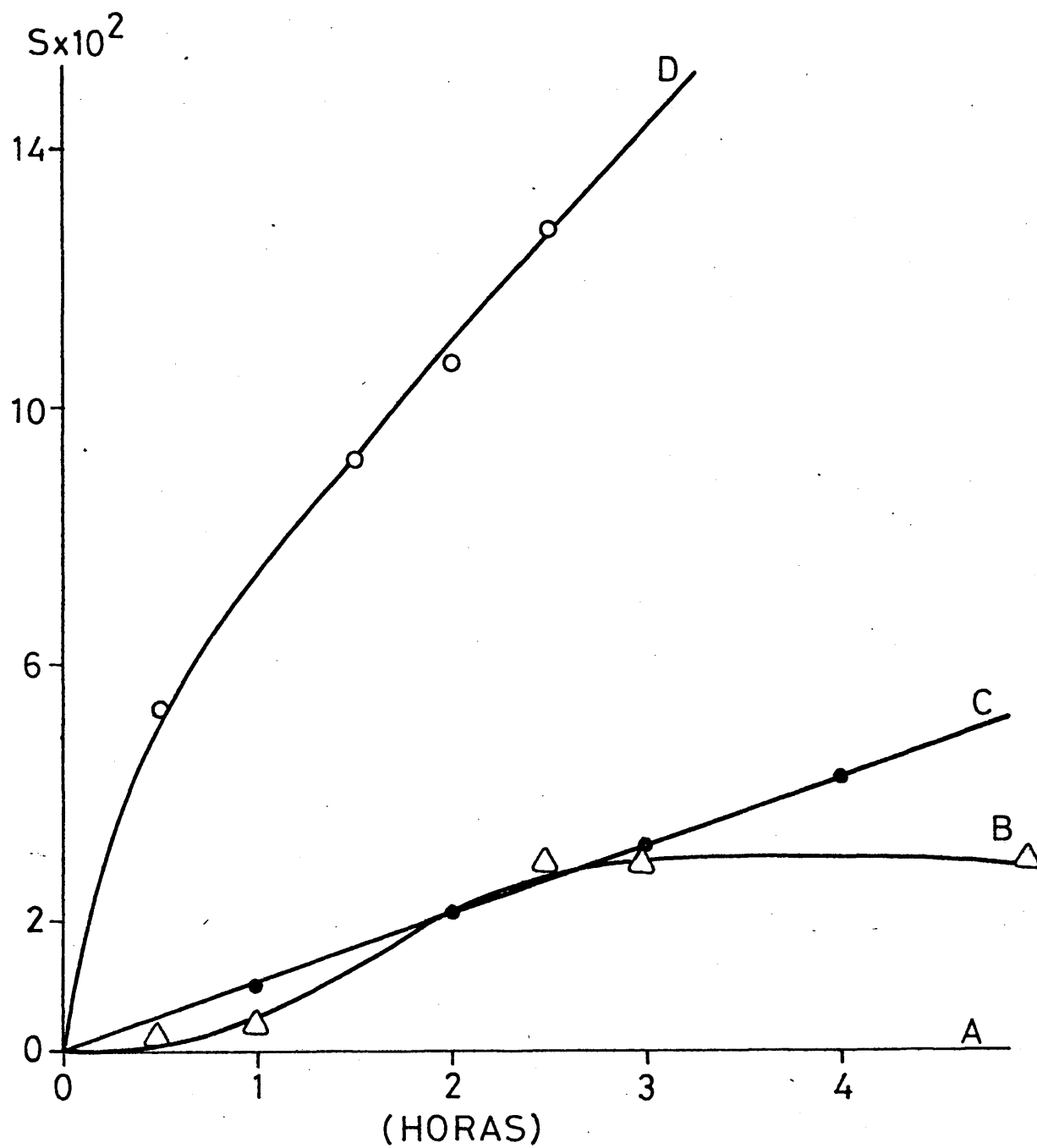


Figura 7: Influencia de la presencia de quenchers del estado triplete sobre la fotodegradación de Poliestireno-benzoína: ○ Poliestireno-Benzoína ◻ con Bifenilo, ◐ con Naftaleno, △ con 1,3 ciclooctadieno, ● Poliestireno sin aditivo.

b) Influencia de oxígeno. - El oxígeno atmosférico presente en el medio, puede en principio actuar como oxígeno molecular y como oxígeno singlete. Como oxígeno molecular reaccionando con los radicales primarios y participando en las secuencias típicas de todo proceso de oxidación degradativa. Como oxígeno sin glete, formado por transferencia de energía de la benzoina --- excitada al oxígeno molecular, con formación directa de hidroperóxidos sobre la cadena de polímero y radicales hidroxilo.

Pruebas preliminares encaminadas a estudiar el efecto del oxígeno, nos indujeron a seguir la variación de viscosidad con el tiempo de irradiación utilizando reactores cerrados al aire, habiendose observado en estos casos una clara disminución de la velocidad de degradación.

Con el fin de evacuar de forma prácticamente total el aire del sistema, llevamos a cabo experiencias bajo alto vacío, -- siendo sometidas para ello las disoluciones de poliestireno- -- benzoina en benceno a sucesivos ciclos de congelación-descongelación de degasificación. Los resultados obtenidos bajo irradiación muestran (figura 8) una notable disminución de la velocidad, aunque la misma sigue manteniéndose a un nivel superior a la del poliestireno sin aditivos a vacío. Estos resultados -- son un claro índice de la participación del oxígeno en el proceso, aunque no nos aclaran en cual de las dos formas posibles



### TIEMPO DE IRRADIACION

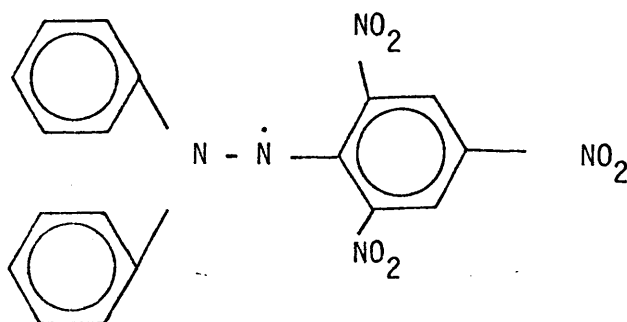
Figura 8: Variación del número de escisiones de cadena con el tiempo de irradiación para: A Poliestireno sin aditivo a vacío, B Poliestireno-Benzoina a vacío, C Poliestireno sin aditivo al aire, D Poliestireno-Benzoina al aire.

anteriormente señaladas es su actuación.

Con el objeto de determinar y en lo posible cuantificar la acción del oxígeno, llevamos a cabo experiencias de quenching de oxígeno singlete, utilizando a tal fin 1,3 ciclohexadieno y  $\beta$ -caroteno, ambos de reconocida eficacia (119,120) y que presentan la ventaja de su inercia química, ya que el proceso de desactivación tiene lugar a través de una simple isomerización -- cis-tras. Cuando es utilizando el 1,3 ciclohexadieno se observa una marcada disminución de la velocidad, lo cual nos induce a pensar en la participación de oxígeno singlete (figura 9, tabla V).

Sin embargo, y de forma inesperada, la presencia de  $\beta$ -caroteno inhibe el efecto de la benzoina, lo cual plantea la posibilidad de que el  $\beta$ -caroteno esté actuando no solamente como quencher de oxígeno singlete, sino también como quencher del estado triplete de la benzoina. Esta nueva posibilidad fue confirmada al irradiar una disolución de poliestireno-benzoina- $\beta$  caroteno a vacío, ya que la misma no sufre variación alguna en su viscosidad -- al igual que el poliestireno a vacío (figura 8,A).

c) Influencia de inhibidores de radicales. -- El 1,1-difenil-2-picril-hidracilo (DPPH) es un radical libre, estable a temperatura ambiente, de fórmula:





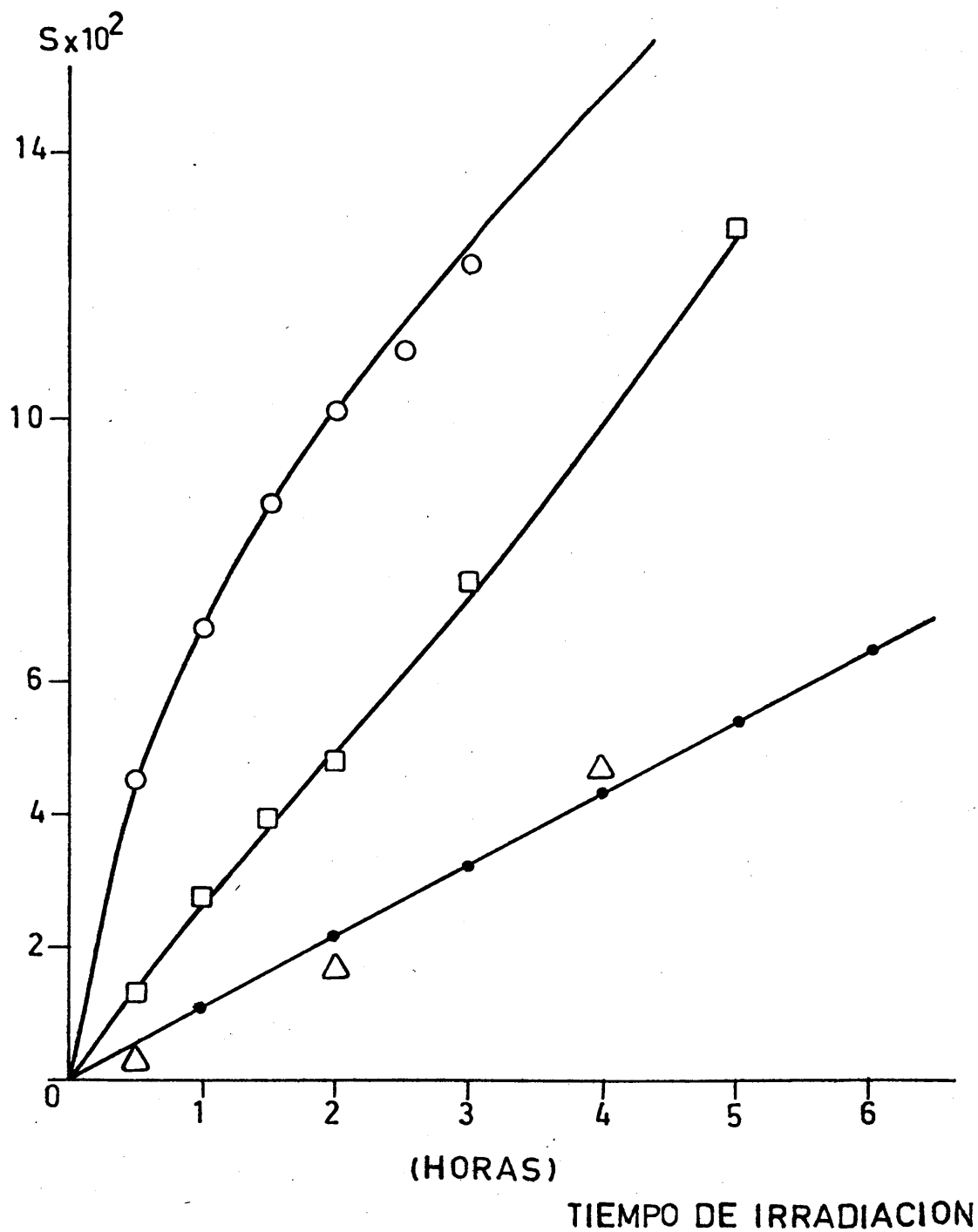


Figura 9: Influencia de diferentes quenchers de estado singlete sobre la fotodegradación del poliestireno en presencia de Benzoina: ● Poliestireno sin aditivo, ○ Poliestireno-Benzoina: □ con ciclohexadieno, △ con β caroteno.

y de probada eficacia como inhibidor de radicales.

Su empleo en el presente caso, e incluso en proporciones molares 1:1 -- con la benzoina, contraresta totalmente el efecto acelerador de la misma, -- llevando la velocidad de degradación a unos valores inferiores a los del poliestireno sin aditivo, tal y como se puede comprobar en la figura 10 (tabla VI)

Dicha inhibición confirma la naturaleza radical del proceso de degradación del poliestireno en presencia de benzoina y derivados. Estudios relativos al comportamiento del DPPH bajo irradiación, indican que él mismo puede estar sujeto a descomposición con formación de la hidracina correspondiente y por tanto con posibilidad de actuación como sensibilizador mas que como inhibidor (121,122). En el presente caso su eficacia como inhibidor de procesos radicales bajo irradiación queda confirmada.

La abstracción de hidrógeno de las cadenas de polímero por los radicales benzoil y bencil-eter fué puesta en evidencia por medio de la adición de isopropanol, el cual al producir un efecto competitivo con el polímero como donador de hidrógeno, influencia de forma considerable la velocidad de disminución de viscosidad ó de degradación, aún en muy bajas concentraciones (ver figura 11, tabla VII). La utilización de mayores concentraciones de isopropanol se corresponden con una mayor disminución de la velocidad de degradación aunque no se puede asegurar que el mismo evite la degradación total, ya que al aumentar su concentración el efecto del disolvente sobre la viscosidad interfiere en cierta extensión.

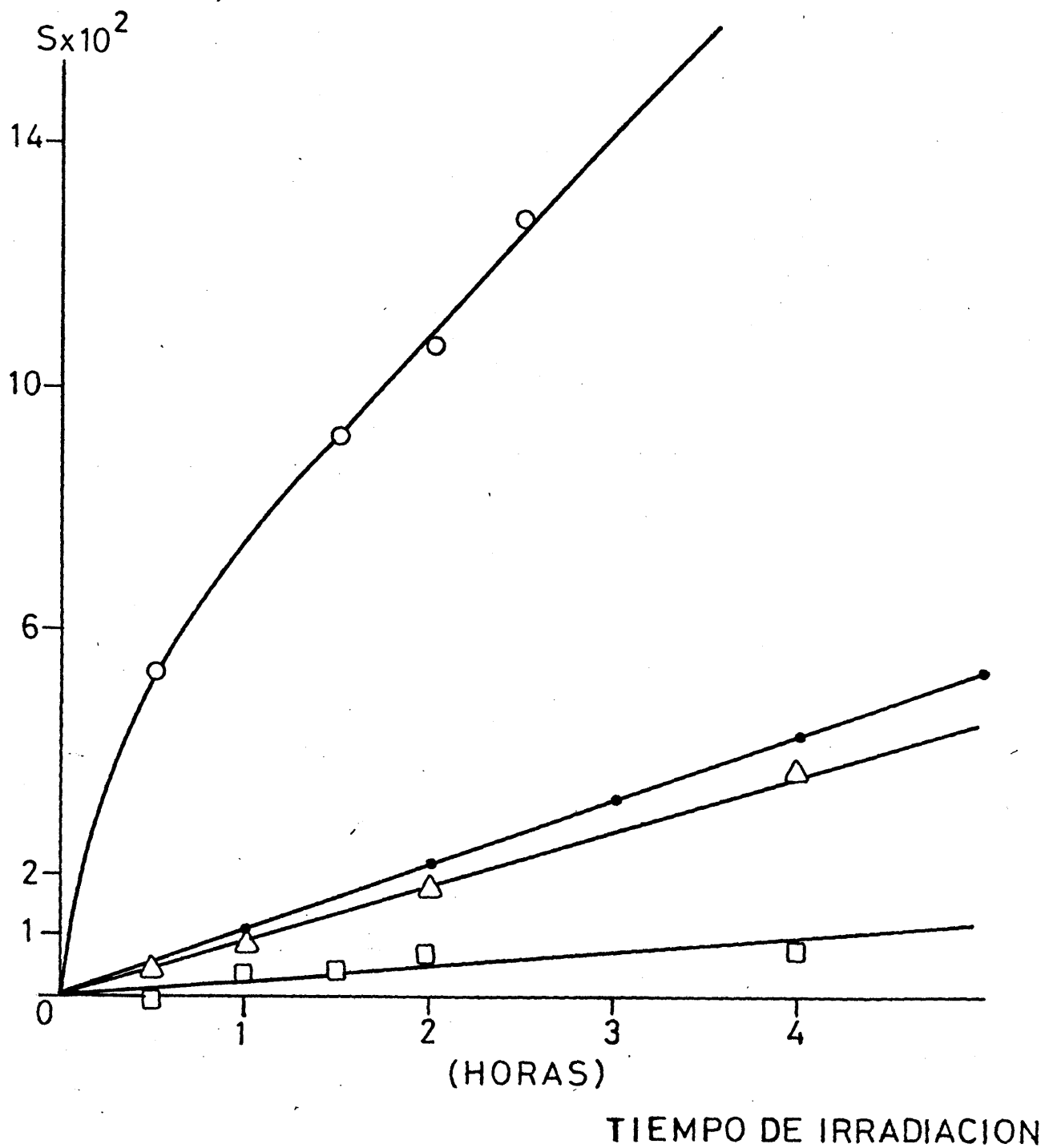


Figura 10: Influencia de la presencia de un inhibidor de radicales sobre la fotodegradación de Poliestireno-Benzoina: ○ Poliestireno-Benzoina; ● Poliestireno sin aditivo; △ Poliestireno-Benzoina - DPPH conc.= $10^{-4}$ ; □ Poliestireno-Benzoina - DPPH conc.= $3 \times 10^{-3}$ .

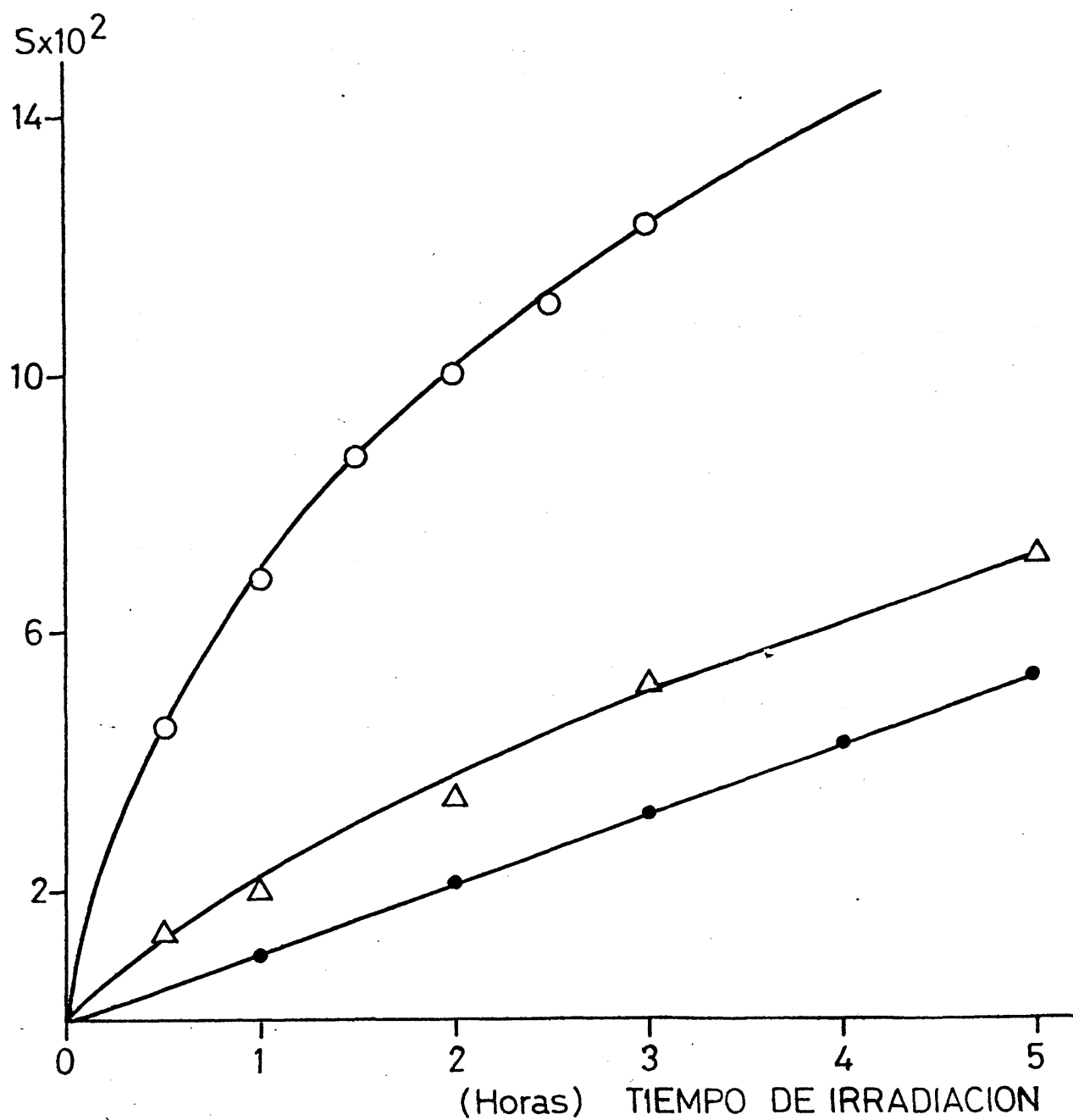


Figura 11: Influencia de un donador de hidrógeno sobre la fotodegradación de Poliestireno-Benzoina: ○ Poliestireno-Benzoina, △ Poliestireno-isopropanol, ● Poliestireno sin Benzoina.

#### 3.2.4. Derivados de benzoina

Los resultados obtenidos con la benzoina nos indujeron a estudiar el comportamiento de alguno de sus derivados. Bajo idénticas condiciones fueron ensayados aquellos derivados clasificados como los mas eficaces desde el punto de vista de fotoiniciación de polimerización (123)

Los resultados obtenidos, tomando como referencia de  $\alpha$ -alquil derivados a la  $\alpha$ -metil-benzoina y como alquil-éteres a la benzoina-metil-eter, se muestran en la figura 12, tabla VIII. De estos resultados se desprende el siguiente orden de eficacia: benzoina >  $\alpha$ -metil benzoina > benzoina-metil-eter.

Sorprendentemente, este orden es inverso al obtenido para estos mismos derivados en la fotoiniciación del entrecruzamiento de poliesteres insaturados-estireno (96). Sin embargo, estos mismos fotoiniciadores en la polimerización en bloque de metacrilato de metilo y acrilato de etilo (124,125) muestran eficacias comparables. De estas experiencias y de otras aisladas se saca en conclusión que la benzoina presenta unas eficiencias cuánticas de fragmentación más elevadas en presencia de monómeros con altas energías en su estado triplete, que en presencia de monómeros con bajas energías de estado triplete (por ejemplo estireno  $E_T=61$  Kcal) ya que con estos últimos la transferencia de energía triplete-triplete compite con la fragmentación de la benzoina excitada. Todo-

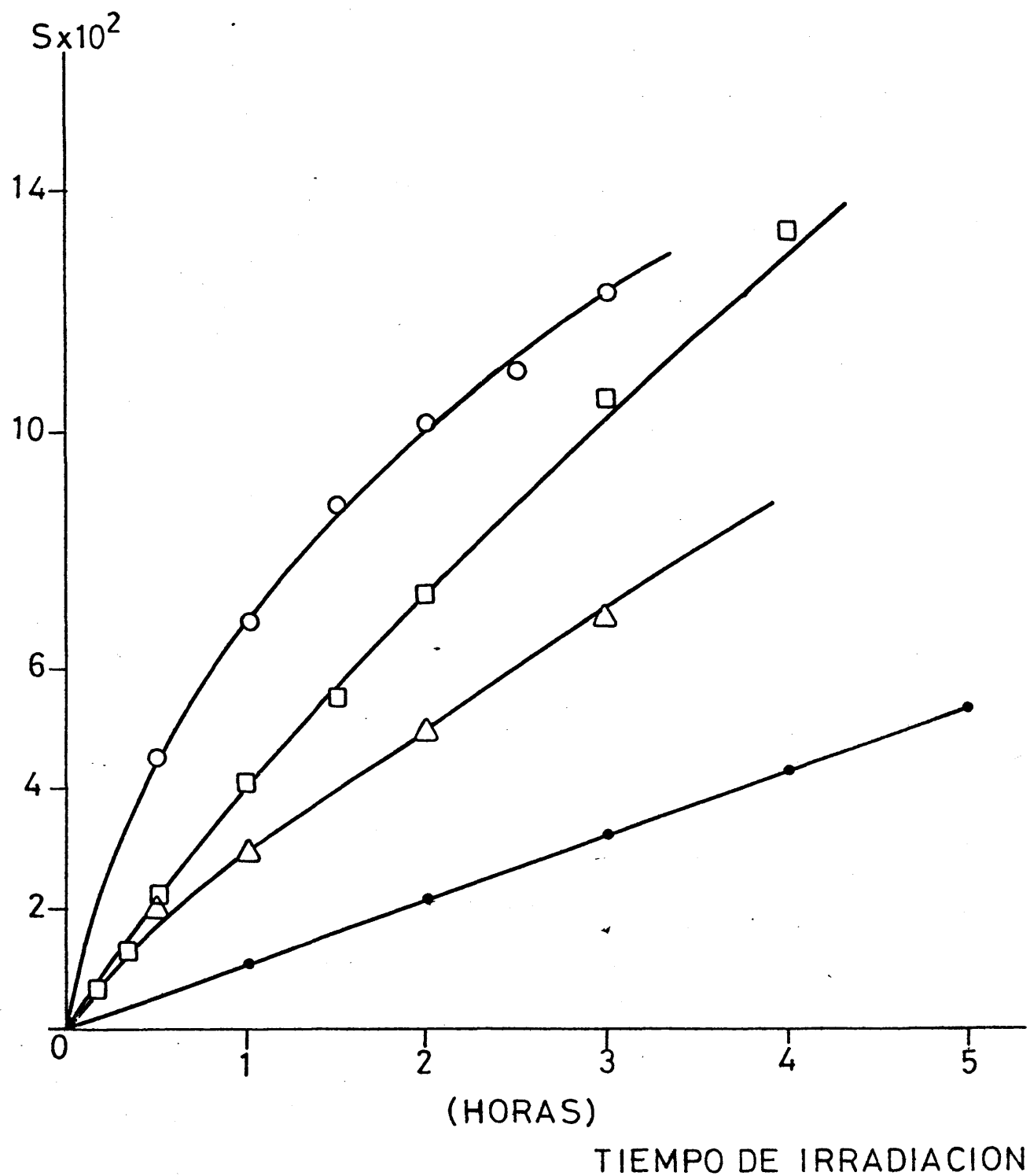
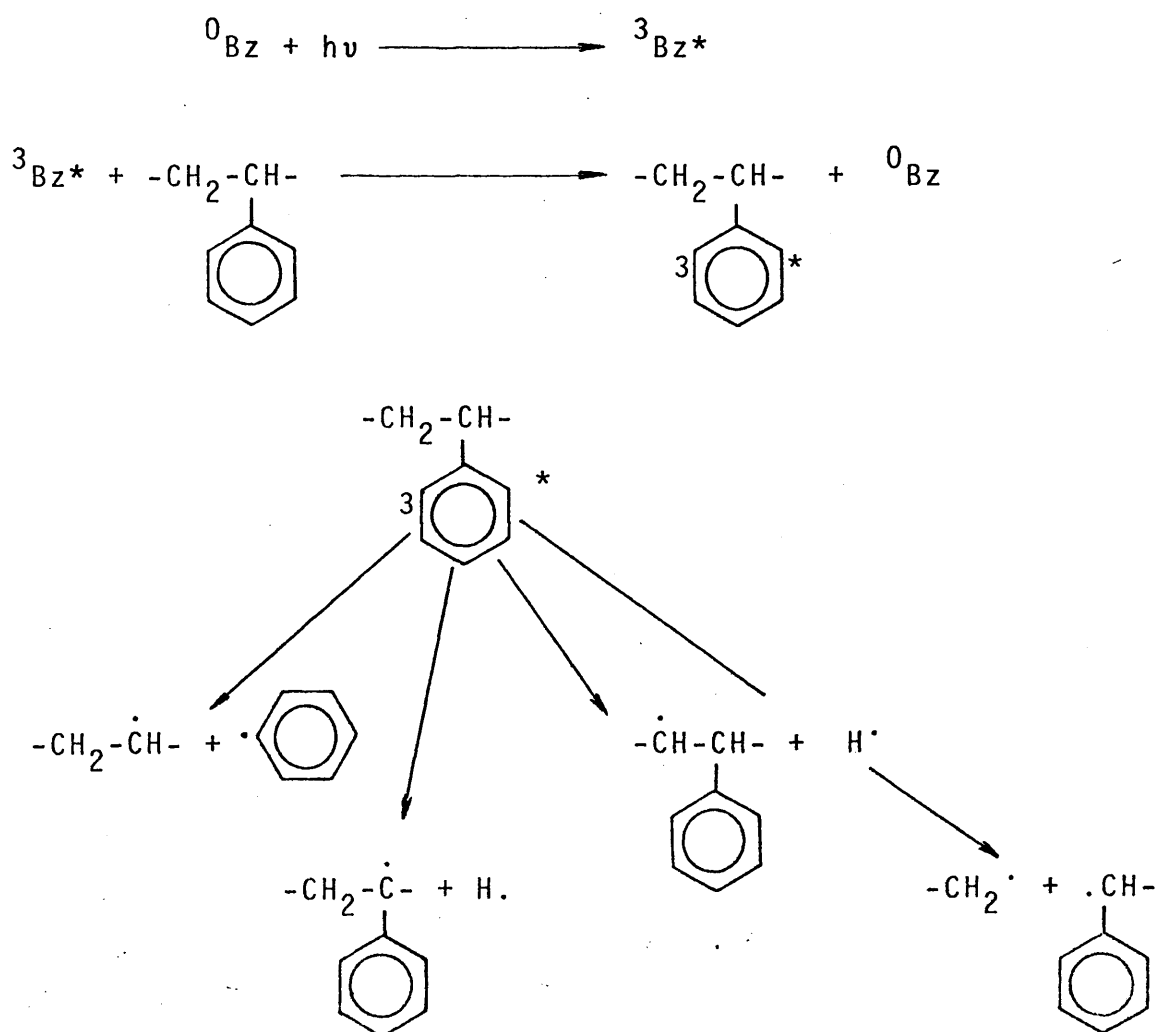


Figura 12: Variación del número de escisiones de cadena con el tiempo de irradiación para ● Poliestireno sin aditivo y Poliestireno con: △ Benzoina-metil-eter; □ Metil-benzoina; ○ Benzoina.

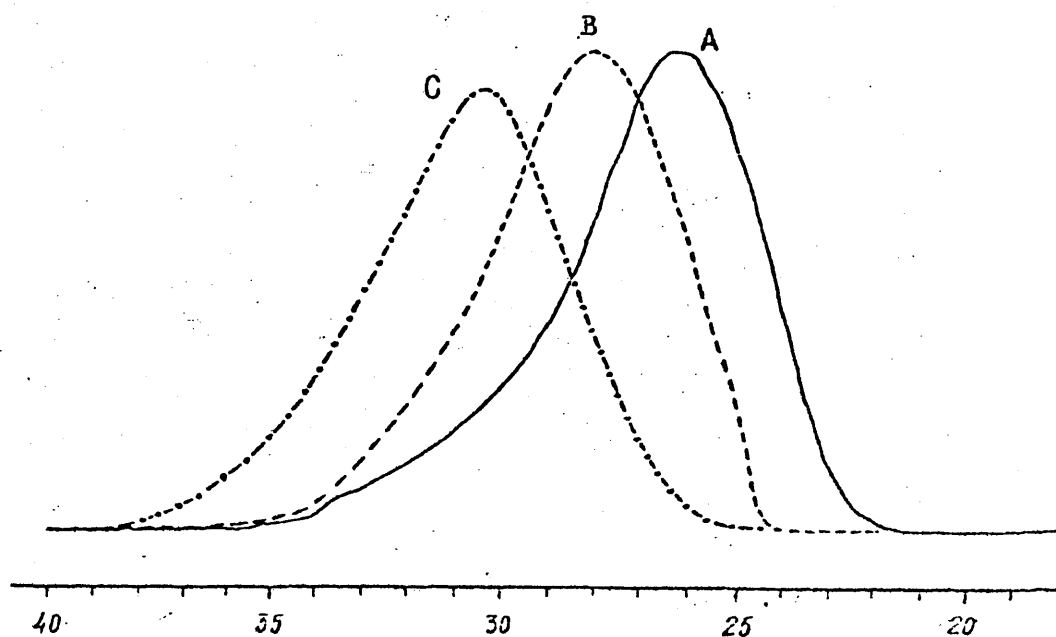
esto explica satisfactoriamente los resultados obtenidos, ya - que en el presente caso la transferencia de energía de la benzoina al poliestireno, aún disminuyendo la eficacia de fragmentación y por tanto la concentración de radicales primarios, da lugar a la formación de poliestireno excitado singlete-triplete, a partir de cual tiene lugar la disociación de enlaces y la aparición de radicales:



### 3.2.5.- Irradiación en el estado sólido

Para los estudios y ensayos realizados en el estado sólido, se partió invariablemente de films de poliestireno de 0,2 mm de espesor y con un contenido en benzoina del 0,1 por ciento en peso, obtenidos en la forma detallada en la Parte Experimental de esta Memoria.

De forma comparativa, hemos observado que la curva de distribución de pesos moleculares del polímero de partida (A), cuando es irradiado en disolución en presencia de benzoina (B), sufre únicamente un desplazamiento hacia pesos moleculares mas bajos manteniendose la distribución invariable. Sin embargo cuando el polímero es irradiado en forma de film, (C), además del despla





zamiento hacia pesos moleculares inferiores, tiene lugar un aumento en la anchura de la curva de distribución, por tanto aumento en su polidispersidad. Esto es un índice pues, de que en el estado sólido los procesos de degradación están acompañados, aún en pequeña extensión para este caso, por procesos competitivos de entrecruzamiento. Las concentraciones de benzoina utilizadas fueron señaladas anteriormente, y los tiempos de irradiación fueron de 24 horas para la solución (B) y de 96 horas para el film (C).

La evolución del número de escisiones de cadena con el tiempo de irradiación, sigue una relación lineal para largos intervalos del tiempo de irradiación, como se puede observar en la figura 13. Este comportamiento, en cierta medida diferente del observado en las experiencias llevadas a cabo en disolución de benceno, muestra que el proceso transcurre sin preferencia por la escisión de un determinado tipo de enlace y por lo tanto índice de que la naturaleza del mismo es al azar. A medida que avanza el tiempo de irradiación, es pareciabale un progresivo amarilleamiento de las películas, amarilleamiento atribuído por diferentes autores (31) a los productos derivados de la reacción de apertura del anillo bencénico del poliestireno, reacción que transcurre independientemente de las posibles reacciones de escisión, entrecruzamiento y en general de degradación oxidativa del polímero.

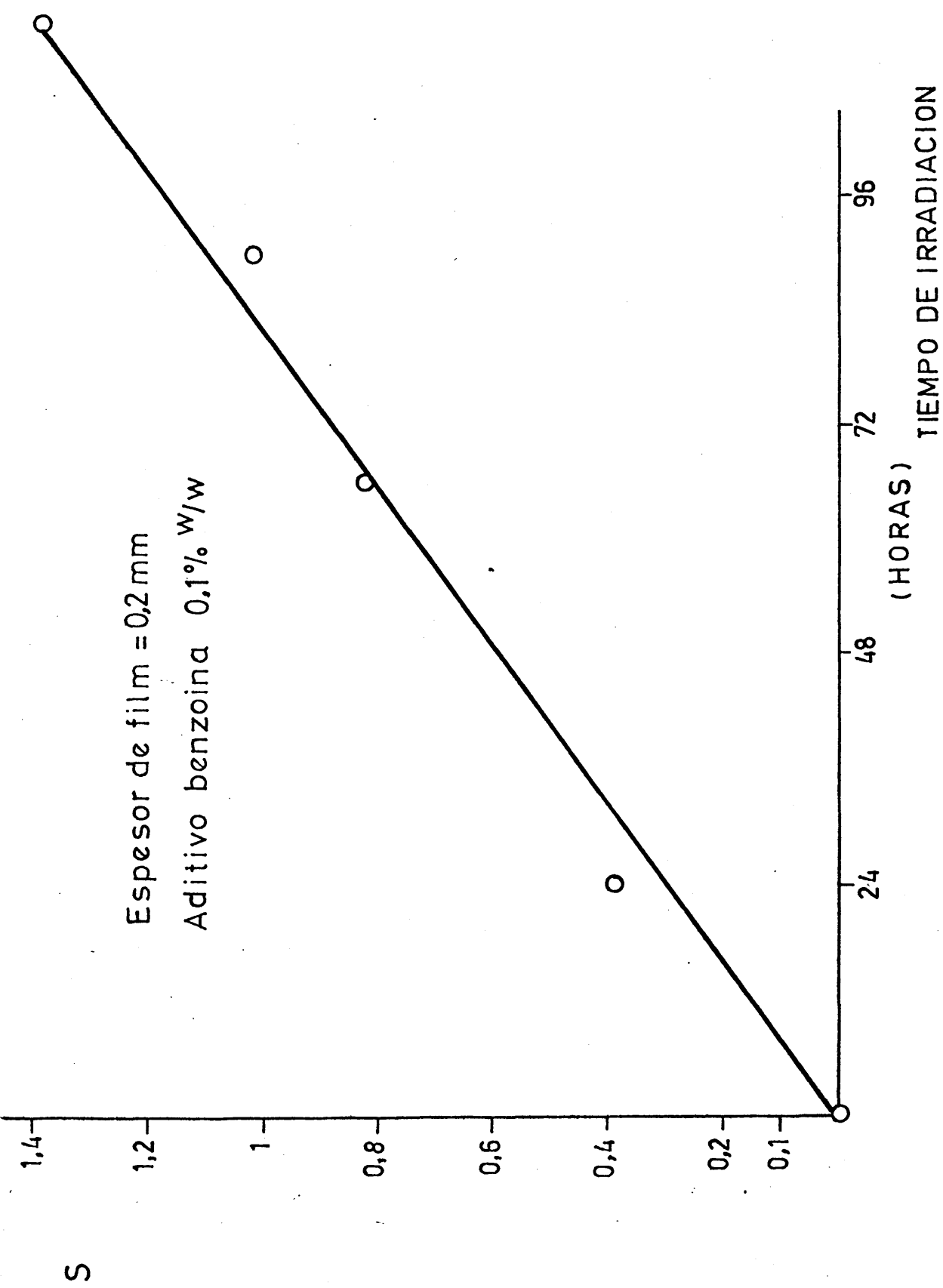


Figura 13: Variación del número de escisiones de cadena con el tiempo de irradiación para films de Poliestireno sensibilizado con Benzoina.

Con objeto de establecer la dependencia de la fotodegradabilidad de este sistema con la longitud de onda, se irradiaron simultáneamente muestras de idéntico espesor y composición durante cincuenta y tres horas, seleccionando a tal fin un intervalo de  $\lambda$  comprendido dentro del espectro solar y detallado en la figura 14. (290 nm a 365 nm). De dichos resultados se desprende que para longitudes de onda superiores a 324 nm, los sistemas en estudio son prácticamente fotoestables, siéndolo por consiguiente frente a la luz artificial y natural del interior de viviendas y locales comerciales, propiedad exigida para su utilización práctica y de acuerdo con las consideraciones expuestas en apartados anteriores.

Con el fin de obtener una información complementaria, se estudió las variaciones experimentadas en el espectro de infrarrojo de la película durante las treinta primeras horas de irradiación. Aunque en su conjunto no son observables grandes variaciones, es de destacar que la densidad óptica de la banda situada a  $1665\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la absorción del grupo carbonilo de la benzoina (stretching), no varía significativamente durante el citado intervalo de irradiación. Este hecho, en principio contradictorio con el esquema propuesto para la fotólisis de la benzoina, es explicable teniendo en cuenta que a su desaparición le acompaña la formación de otros compuestos carbonílicos con absorciones a longitudes de onda muy próximas. Prueba de --

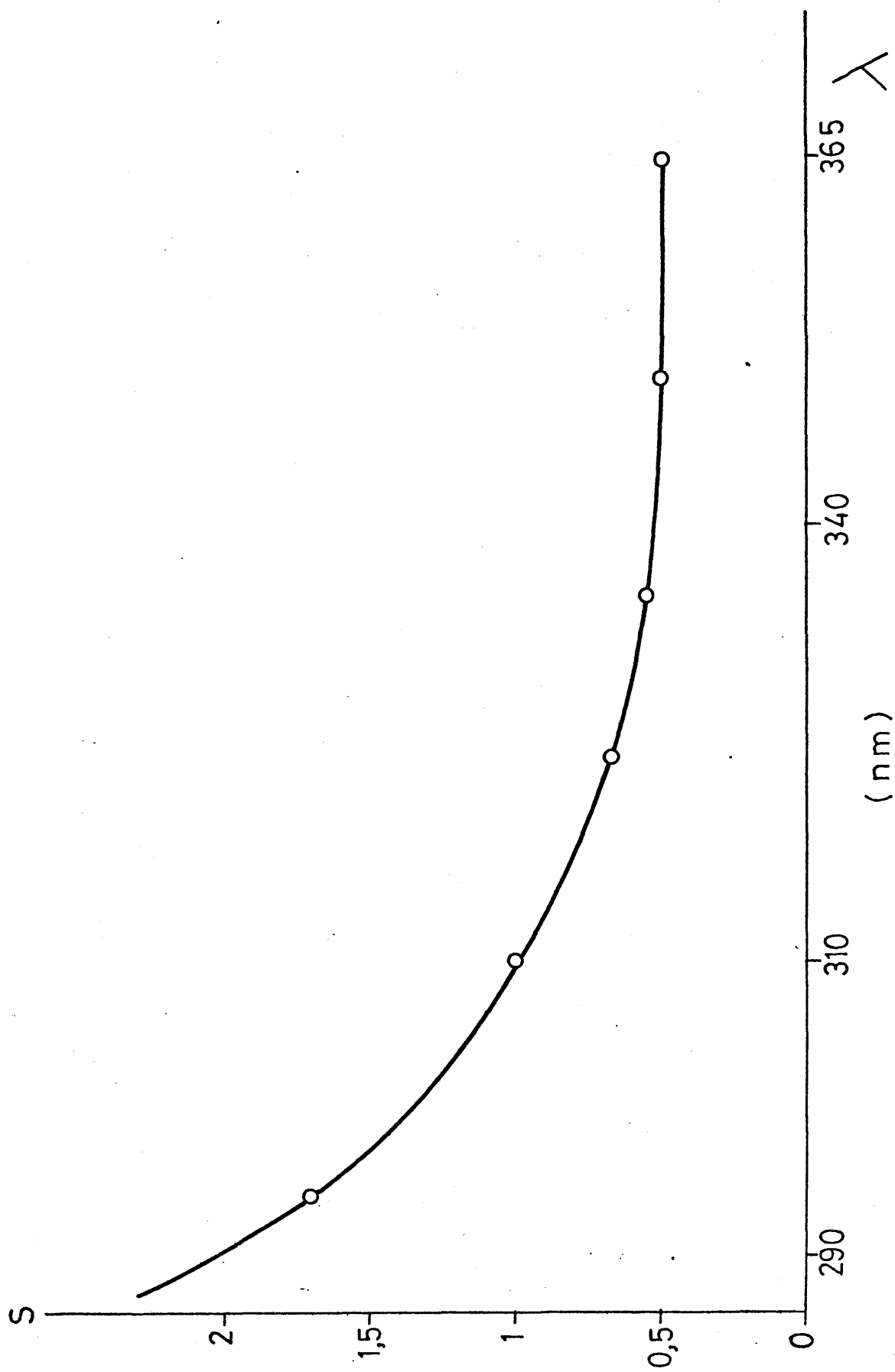
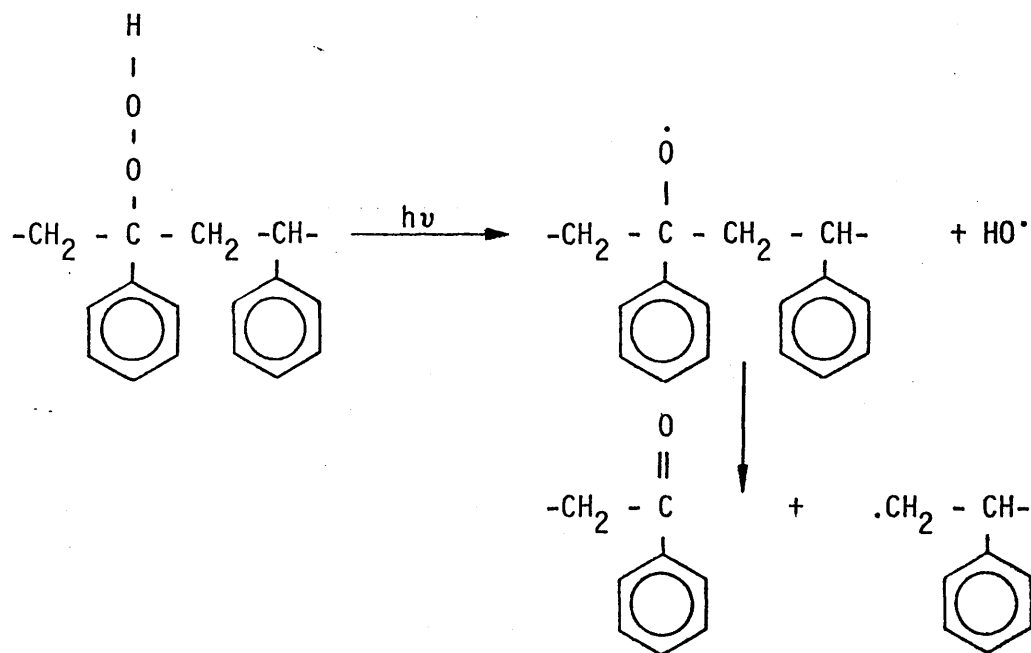


Figura 14: Variación del número de escisiones de cadena con la longitud de onda para films de Poliestireno sensibilizado con Benzoina.

ello, son las modificaciones observadas en la forma de dicha banda y apreciables en la serie de espectros mostrados en la figura 15. La aparición de una pequeña banda a  $1700\text{ cm}^{-1}$  desde el principio de la irradiación y que sigue aumentando lentamente con el tiempo, es atribuible tanto a las agrupaciones acetofenona, formadas por descomposición de los alcoxi-radicales producidos en la fotólisis de grupos hidroperóxido:



como al grupo carbonilo del benzaldehído, formado por abstracción de hidrógeno de los radicales producidos en la fotólisis de la benzoina. Ambas posibilidades no pueden ser excluidas, ya que aunque la extracción con metanol del film irradiado hace disminuir la intensidad de dicha banda (extracción del benzaldehído no unido a la cadena de polímero), sin embargo, su desapa-

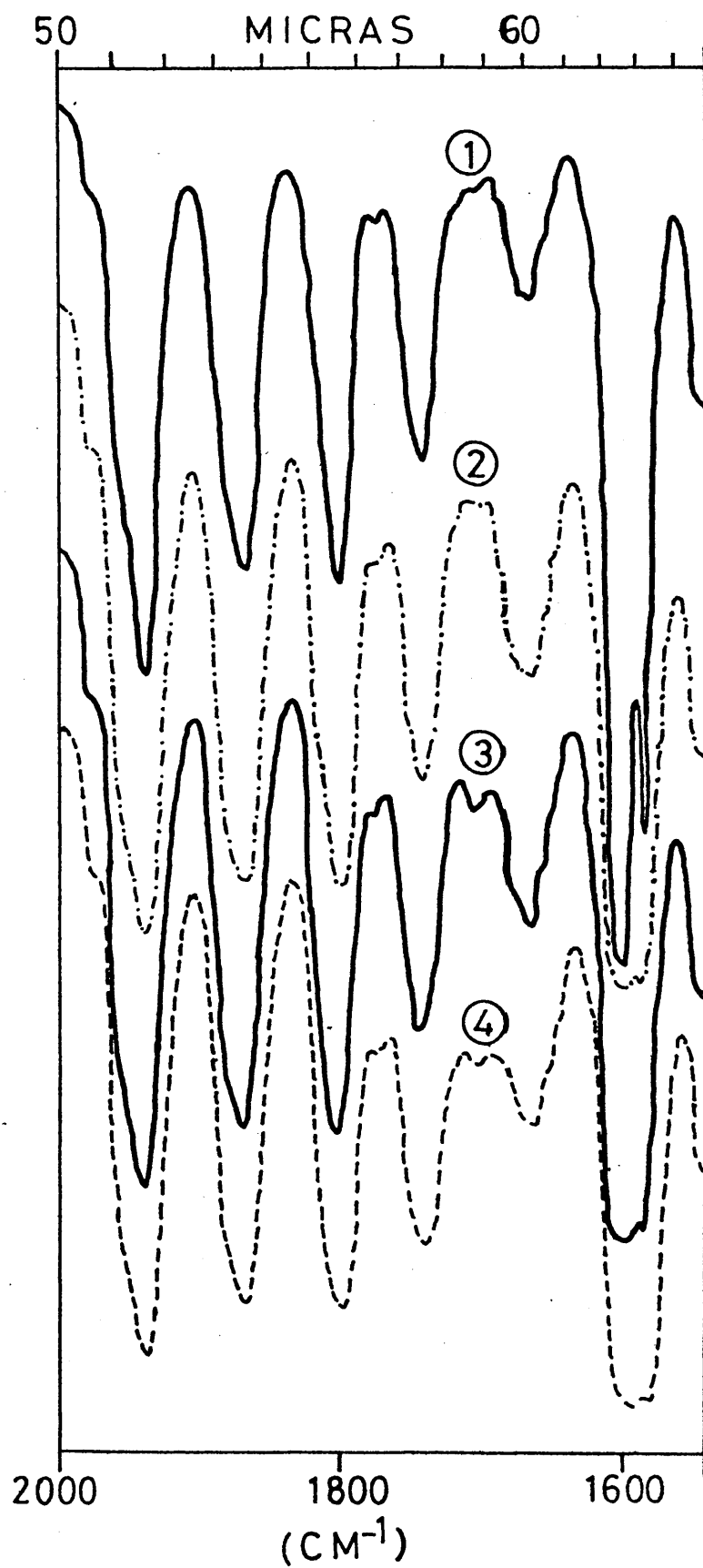


Figura 15: Variación del espectro de I.R. con el tiempo de irradiación de films de Poliestireno sensibilizado con Benzoina. ① Poliestireno sin aditivo, ② Poliestireno-Benzoina sin irradiar, ③ Irradiado 5 minutos,

rición no es total (grupo carbonilo unido a la cadena de polímero).

Todas las asignaciones anteriormente señaladas, fueron con firmadas por adición de los correspondientes compuestos modelo- al poliestireno.

A la evolución de color y disminución de peso molecular -- con el tiempo de irradiación, le acompaña la disminución espera da de las propiedades mecánicas, alcanzándose el "punto de fra- gilidad" transcurridas las ochenta y nueve horas de irradiación. En una experiencia llevada a cabo por exposición a la luz solar de un film de poliestireno conteniendo benzoina, comprobamos,-- que transcurrida una semana su fragilidad era tal, que se dis-- gregaba en pequeñas partículas por simple contacto.

Respecto al comportamiento de estos aditivos frente a la - luz natural, así como el de otros que serán descritos en aparta dos posteriores, hay que señalar que si bien los mismos se de-- gradan a una elevada velocidad, no nos ha sido posible evaluar- la "vida útil" en función del tiempo de irradiación, ya que pa- ra obtener resultados significativos sería preciso llevar a ca- bo experimentos de exposición durante largos periodos de tiem- po (3 años), habida cuenta de la dependencia y variaciones del- espectro solar en función de: estación del año, altitud, lati-- tud, reproducibilidad de las condiciones climatológicas locales,

etc. Así mismo, la naturaleza de este trabajo es eminentemente--  
tecnológica, razón por la cual consideramos no debía ser incluí-  
do en la presente Memoria.

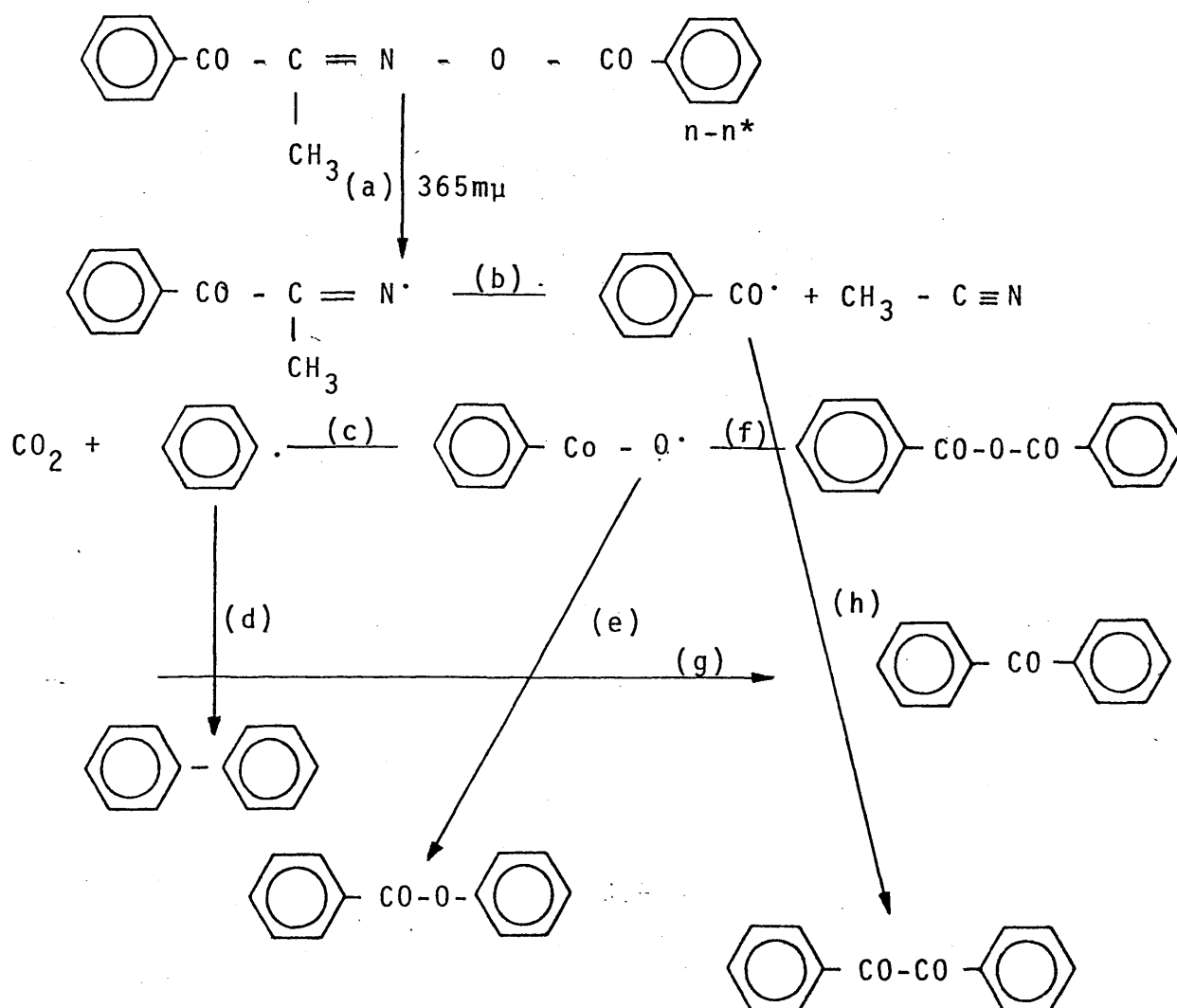


### 3.3.- O'-ACILOXIMAS

El desarrollo de nuevas aplicaciones basadas en procesos de fotopolimerización, ha impulsado la búsqueda de sistemas de alta sensibilidad, recurriendo para ello a la utilización de fotoiniciadores de gran eficacia.

El conocimiento previo sobre el comportamiento fotoquímico de oximinocetonas O-aciladas (126-128), denominadas comúnmente - como O-aciloximas, indujo posteriormente a Delzenne y colaboradores al estudio detallado de la fotólisis de estos compuestos y - al de su utilización como iniciadores en la fotopolimerización - y fotoentrecruzamiento de monómeros vinílicos y acrílicos. (129).

Sobre la base de los resultados obtenidos en el análisis de los productos de descomposición de estos compuestos bajo irradiación, el esquema propuesto es el siguiente, tomando como ejemplo la 1-fenil-1,2 pentanodiona-2-O bezoiloxima:



De acuerdo con la proporción relativa de los diferentes productos formados, predominan las etapas (b) y (f) y los productos encontrados en menor proporción son los fundamentalmente formados a través de las etapas (d) y (e).

Otras oxima-esteres (130) y oxima-uretanos (131), han sido estudiados fotoquímicamente, así como sus posibilidades como fotoiniciadores de polimerización (132). Muy recientemente (134), se han sintetizado copolímeros con grupos O-aciloxima en su estructura y estudiado su comportamiento bajo irradiación. Aunque en este trabajo se confirma que la fotólisis transcurre por escisión del enlace N-O seguida de descarboxilación, el esquema de las subsiguientes etapas difiere ligeramente del anteriormente expuesto, al tratar de explicar el diferente comportamiento observado cuando la fotólisis transcurre en presencia ó ausencia de aire (oxígeno).

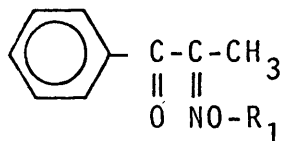
La naturaleza del proceso de fotodescomposición de estos compuestos, y su elevada sensibilidad frente a las radiaciones U.V., nos indujeron a utilizarlos como acelerantes de la fotodegradación de polímeros. La estabilidad térmica de las O'aciloximas, fué asimismo un atractivo más para su empleo, dado que bajo condiciones de temperatura ambiente, así como durante el proceso de transformación del polímero, su actividad es nula y por lo tanto la iniciación del proceso degradativo sólo tendrá lugar bajo la acción de las radiaciones ultravioleta.

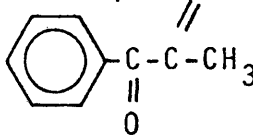
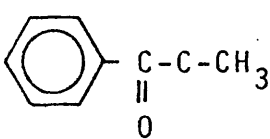
La relación de los derivados empleados en este estudio, cuya síntesis se describe en la Parte Experimental de la presente Memoria, se dan en la tabla siguiente, clasificados atendiendo a la naturaleza aromática y alifática de los sustituyentes, como serie F y serie M respectivamente.

TABLA IX

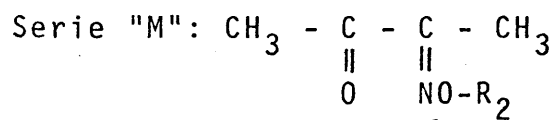
## RELACION DE LAS DISTINTAS O'ACIL-OXIMAS

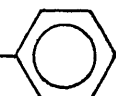
Serie "F":



$\text{R}_1$	Nomenclatura	Clave
-H	1fenil-1,2propanodiona-2-0-oxima	F-1
-OC-CH <sub>3</sub>	1fenil-1,2propanodiona-2-0acetil oxima	F-2
-OC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	1fenil-1,2propanodiona-2-0propil oxima	F-3
-OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOCH <sub>3</sub>	Tetrametilen1 (2carbonil-oximino-1fenil 1-oxo propano) 4 metil carboxilato	F-4
-OC-	1fenil-1,2propanodiona-2-0benzoil oxima	F-5
-OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CO-ON 	Tetrametilen bis (2carbonil oximino-1fe nil 1-oxo propano).	F-6
-OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CO-ON 	Dimetilen bis (2carbonil oximino-1fenil 1-oxo propano)	F-7

(continuación)



$\text{R}_2$	Nomenclatura	Clave
-H	2,3 butanodiona-3-0 oxima	M-1
-OC-CH <sub>3</sub>	2,3 butanodiona-3-0 acetil oxima	M-2
-OC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	2,3 butanodiona-3-0propil oxima	M-3
-OC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOCH <sub>3</sub>	Tetrametilen 1 (2carbonil oximino Imetil,1 oxo propano)	M-4
-OC- 	2,3 butanodiona-3-0 benzoil oxima	M-5

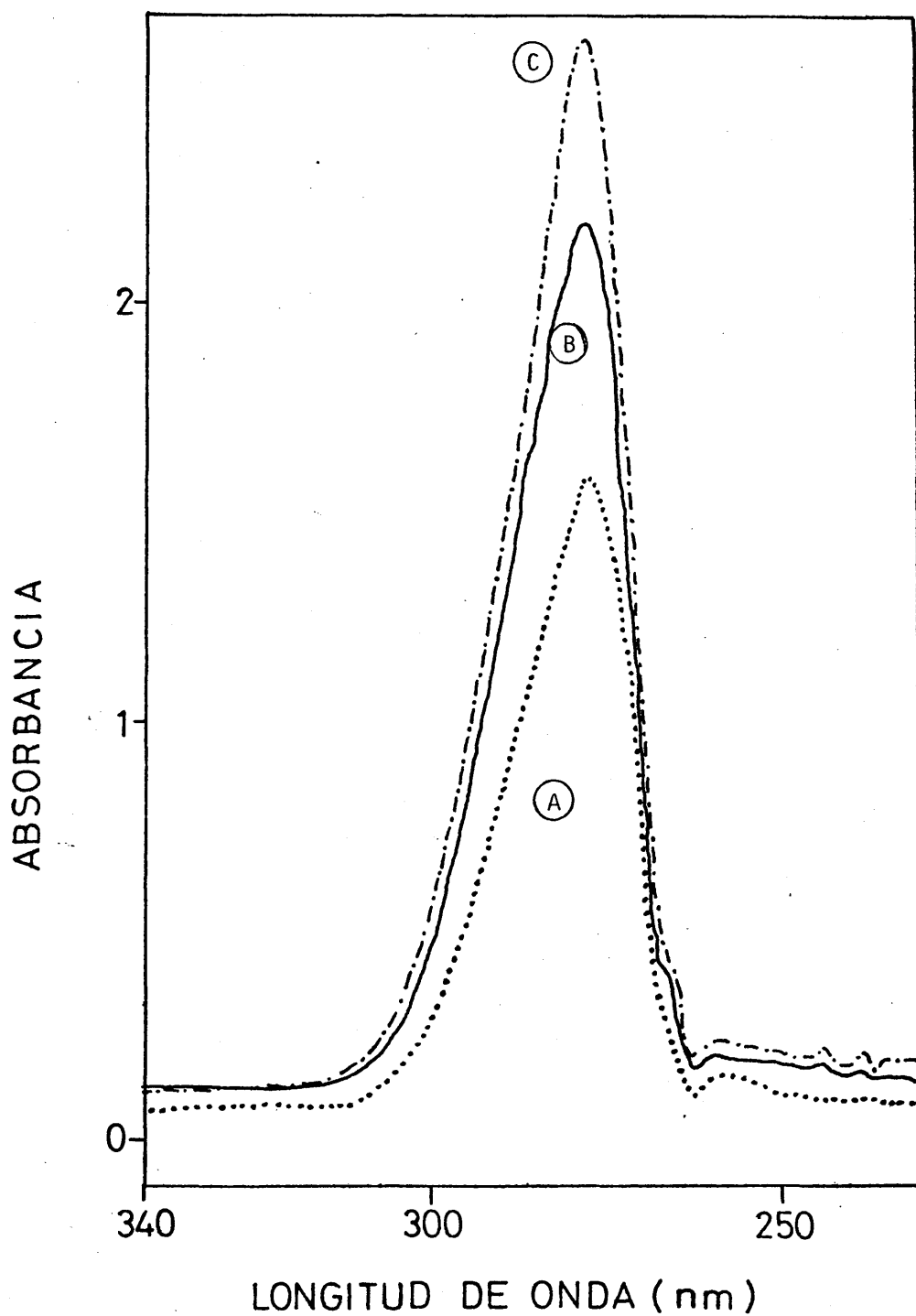


Figura 16: Espectro de U.V. de algunas O'Aciloximas de la serie F en disolución de benceno para: (A) F-2 (B) F-3 (C) F-5. (Concentración =  $3 \times 10^{-4}$  M.)

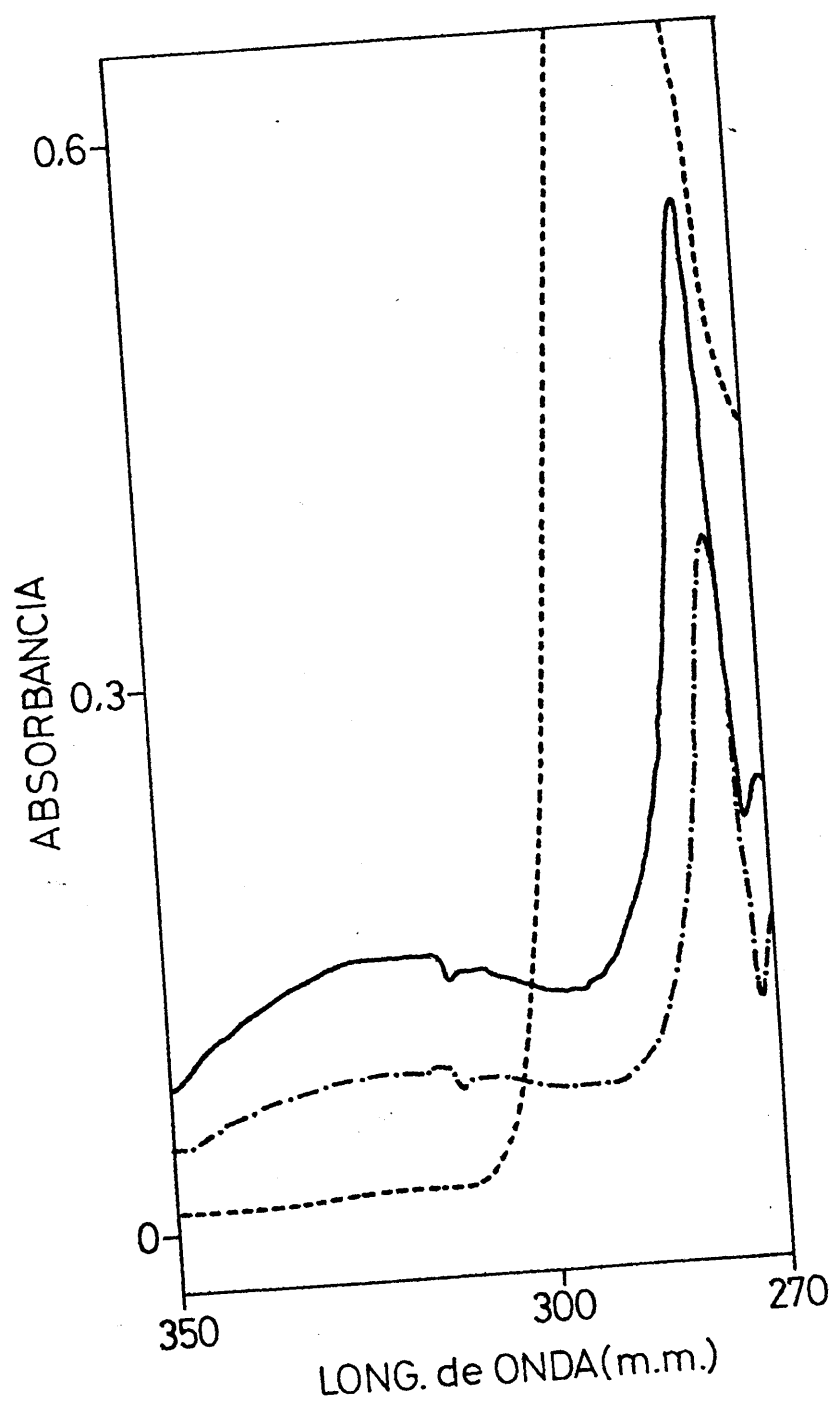


Figura 17: Espectro U.V. de algunas O'Aciloximas de la serie M en disolución de benceno para: -M-3,  $c=6 \times 10^{-3}$ ; --M-2,  $c=3 \times 10^{-3}$ ; ...M-5,  $c=3 \times 10^{-3}$ .

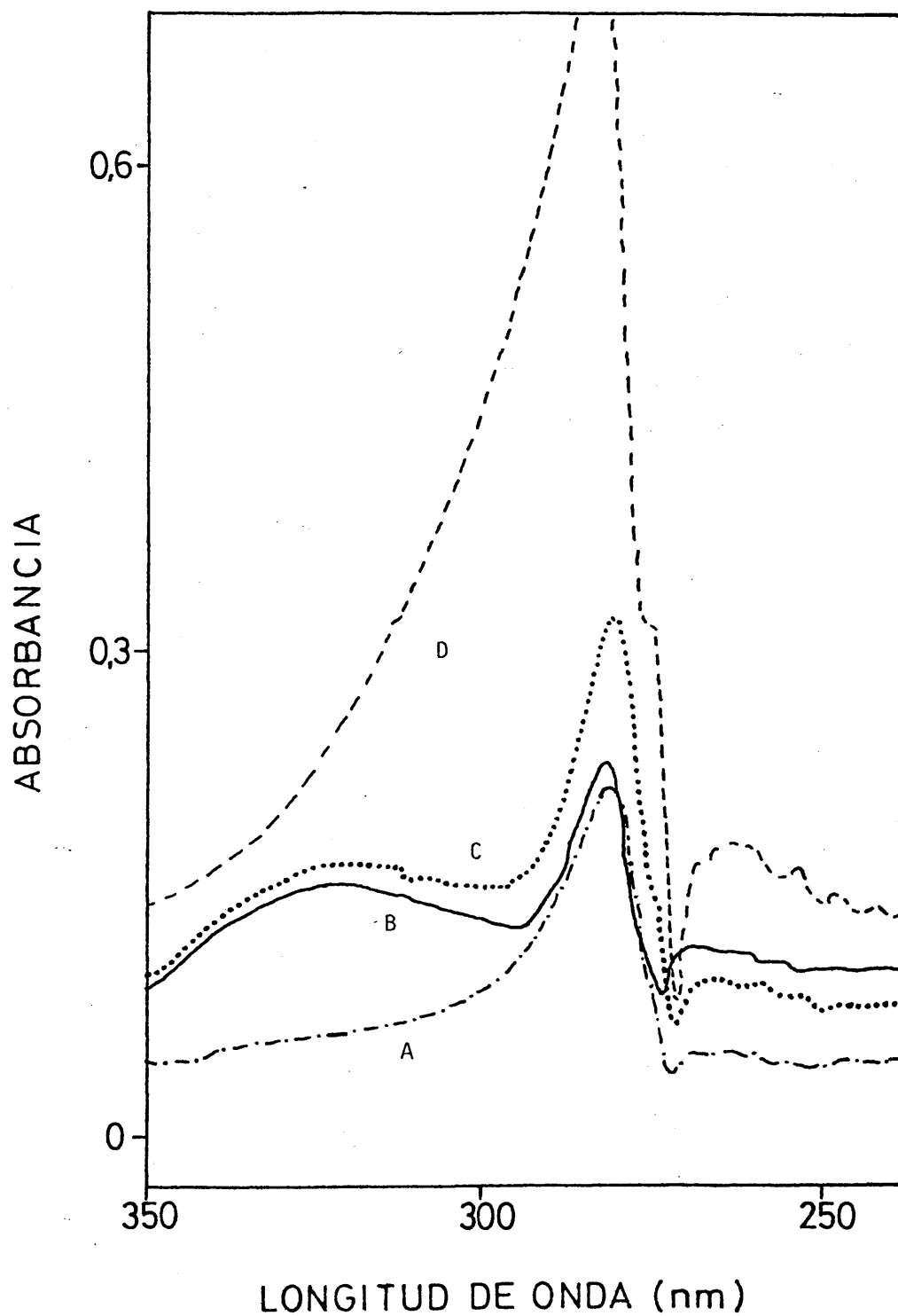


Figura 18: Variación de las características de absorción de la Aciloxima M-2 en benceno (conc.  $6,64 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) al ser expuesta a la luz natural: A sin irradiar. B Irra diada 24<sup>h</sup>. D Irradiada 120<sup>h</sup>.



### 3.3.1. Efecto de diferentes O-Aciloximas

Las características de absorción de todas las O-acil-oximas sintetizadas, cumplen con la premisa establecida de fotoestabilidad a longitudes de onda superiores a 330nm., encontrándose sus máximos de absorción entre 280 - 290 nm. (figuras 16-17). Es de destacar, la elevada sensibilidad de alguno de estos compuestos frente a la luz ultravioleta, habiendo sido detectada una apreciable disminución de su absorción por simple exposición a las radiaciones naturales (figura 18).

Estos aditivos fueron incorporados a un poliestireno patrón a la concentración establecida e irradiados bajo idénticas condiciones. La evolución con el tiempo de irradiación de la viscosidad específica, número de escisiones de cadena y peso molecular en presencia de los distintos derivados, se resume en las tablas X y XI, figuras 19 y 20 para ambas series. De forma cualitativa y a tenor de estos resultados, se observa una mayor actividad en aquellos derivados con sustituyentes alifáticos que los derivados con sustituyentes aromáticos, confirmada por los valores hallados en el cálculo de la velocidad inicial de fotodegradación para ambas series, lo que nos permite establecer el orden de actividad mostrado en la tabla XII. Este orden es coincidente con el encontrado para los rendimientos cuánticos de fotólisis de alguno de los compuestos por nosotros utilizados (132).

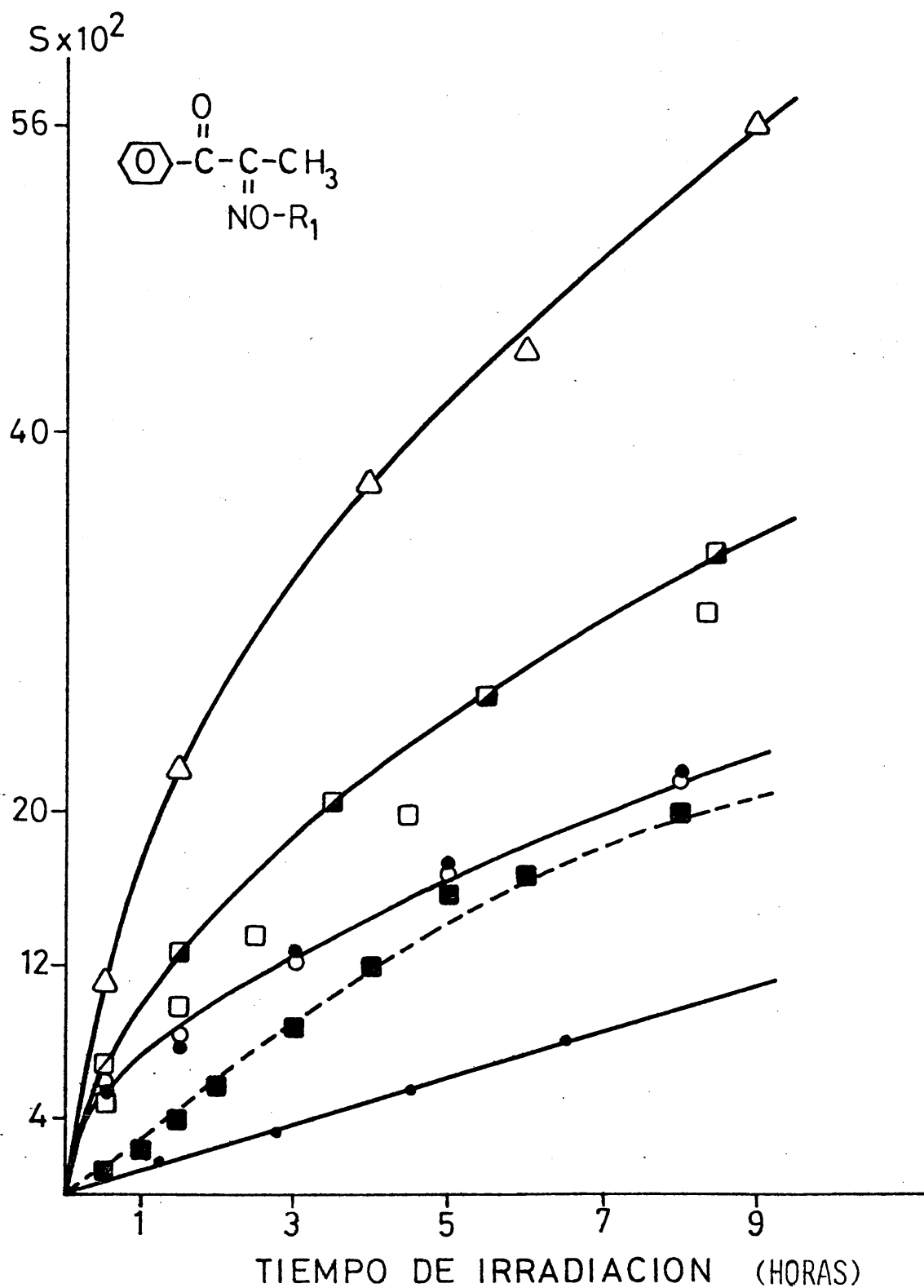


Figura 19: Variación del número de escisiones de cadena con el tiempo de irradiación para disoluciones de Poliestireno con las O'Aciloximas de la serie F. ● Poliestireno sin aditivo, ■ con F-1 △ con F-2 ◼ con F-3 □ con F-4 ○ con F-5 con F-6

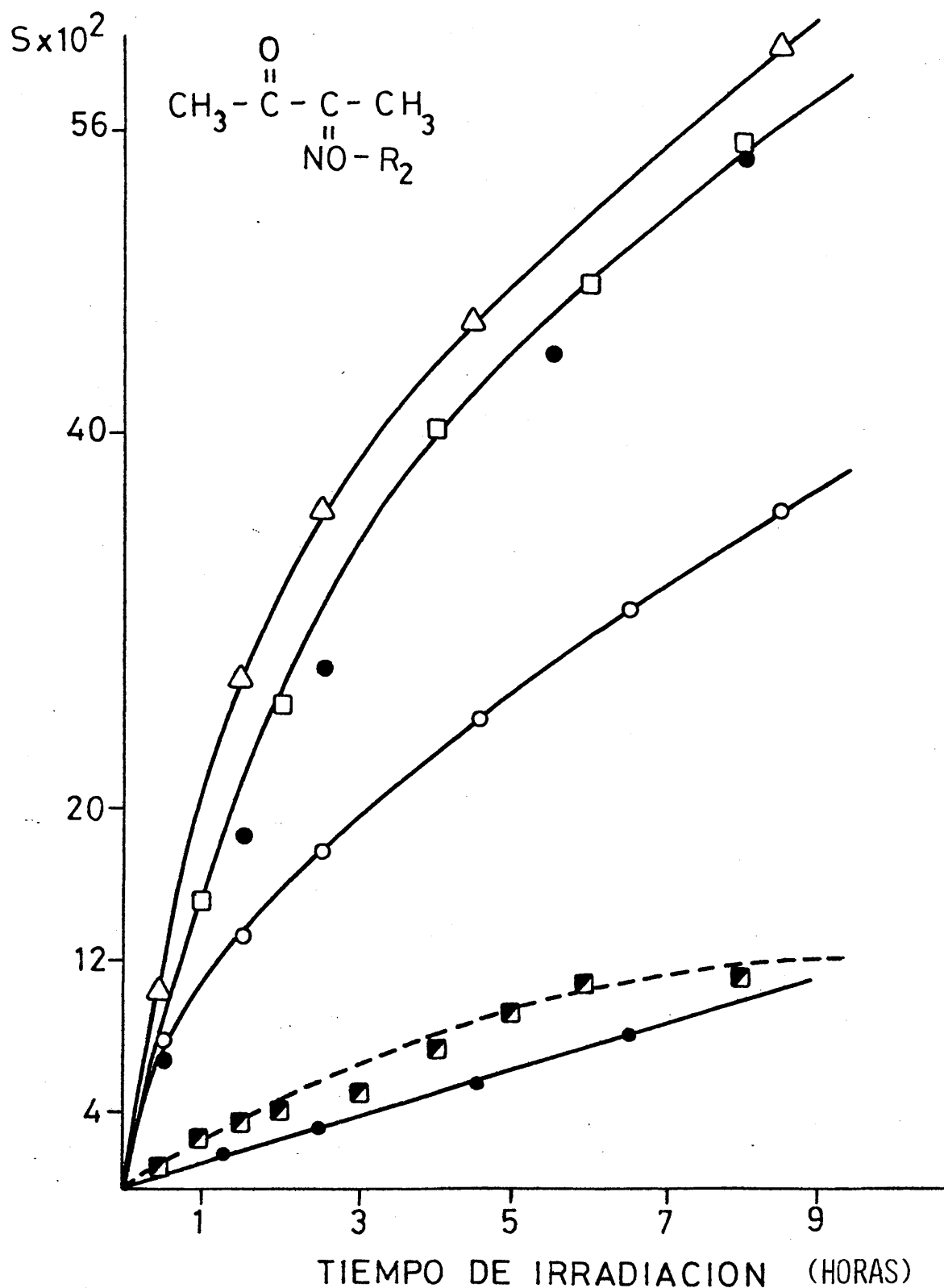


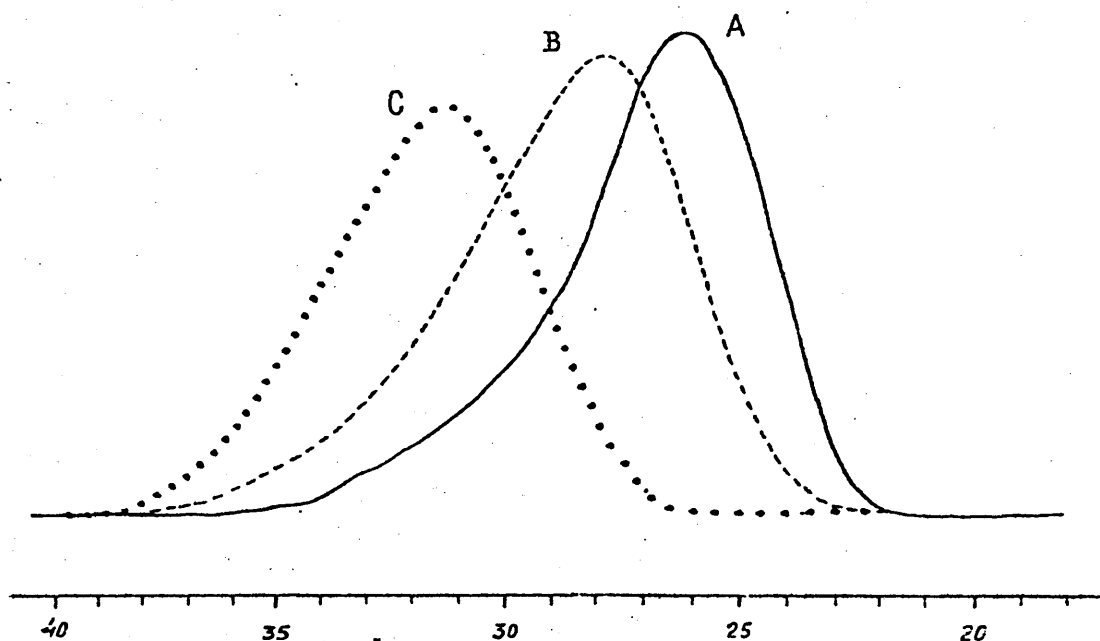
Figura 20: Variación del número de escisiones de cadena con el tiempo de irradiación para disoluciones de Poliestireno con las 0'Aciloximas de la serie M ● Poliestireno sin aditivo ■ con M-1, △ con M-2, □ con M-3, ● con M-4, ○ con M-5.

TABLA XII

Velocidad inicial de fotodegradación de Poliestireno en disolución sensibilizada con distintas O'aciloximas

Clave	Met. gráfico (s/min) $\times 10^3$	Aproximación polinómica, mínimos cuadrados. (s/min) $\times 10^3$
M-2	4,30	4,514
F-2	4,32	4,509
M-3	2,915	3,03
F-3	2,55	3,00
M-4	2,35	2,99
M-5	2,27	2,44
F-5	2,20	2,24
F-4	1,75	2,03
F-6	1,87	1,89
M-1	0,48	—
F-1	0,44	0,438

Aunque el proceso de fotodegradación en disolución transcurre en fase homogénea, hay que señalar que a la disminución de peso molecular del poliestireno de partida (A) al ser irradiado durante 24 horas (B), le acompaña un ligero aumento en la distribución de sus pesos moleculares, aumento de polidispersidad aún mas acentuado cuando el polímero es irradiado en película (C), tal y



como hemos podido comprobar a partir de las curvas de GPC de las muestras antes citadas. Cabe destacar, como caso extremo, el comportamiento del compuesto F-7, cuya utilización conducía, inesperadamente, a un aumento del peso molecular, seguido de la aparición de un precipitado a medida que transcurría el tiempo de irradiación. En este caso, la competitividad entre las reacciones de degradación y entrecruzamiento presenta un balance positivo favorable para estas últimas.

### 3.3.2. Comportamiento de las O'aciloximas

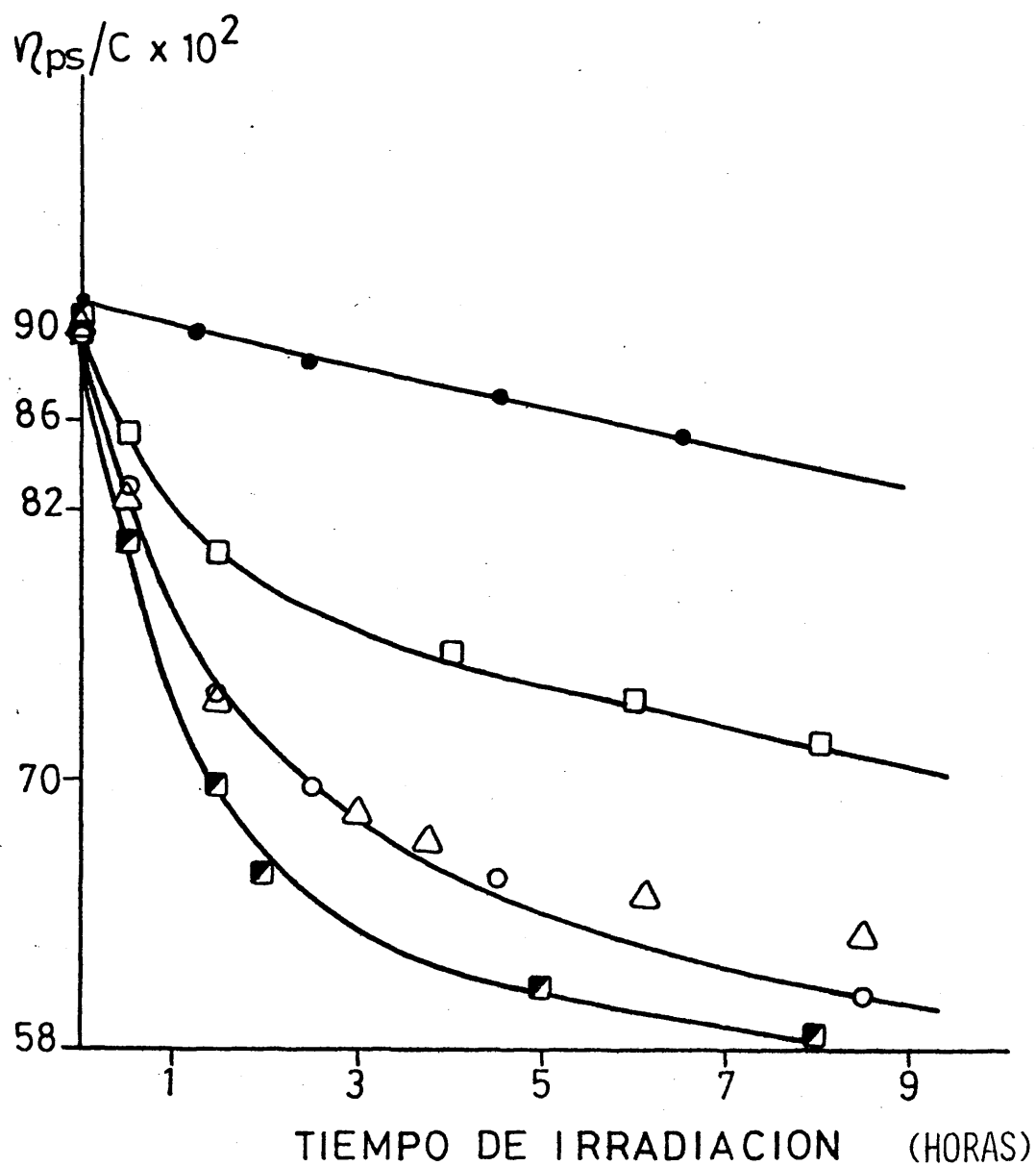
Teniendo en cuenta que las O'aciloximas a partir de su estado excitado pueden dar lugar a procesos de transferencia de energía, así como a la formación de radicales libres, hemos llevado a cabo un estudio sobre su comportamiento en presencia de inhibidores y quenchers, con el fin de esclarecer su mecanismo de actuación en la sensibilización de la fotólisis del poliestireno.

#### a) Influencia de quenchers del estado triplete

Se utilizaron como quenchers del estado triplete el 1,3 ciclooctadieno, el naftaleno y el bifenilo, añadidos al poliestireno en la misma proporción que la O'aciloxima. Los resultados obtenidos se expresan en las figuras (21-22) y tabla siguiente.

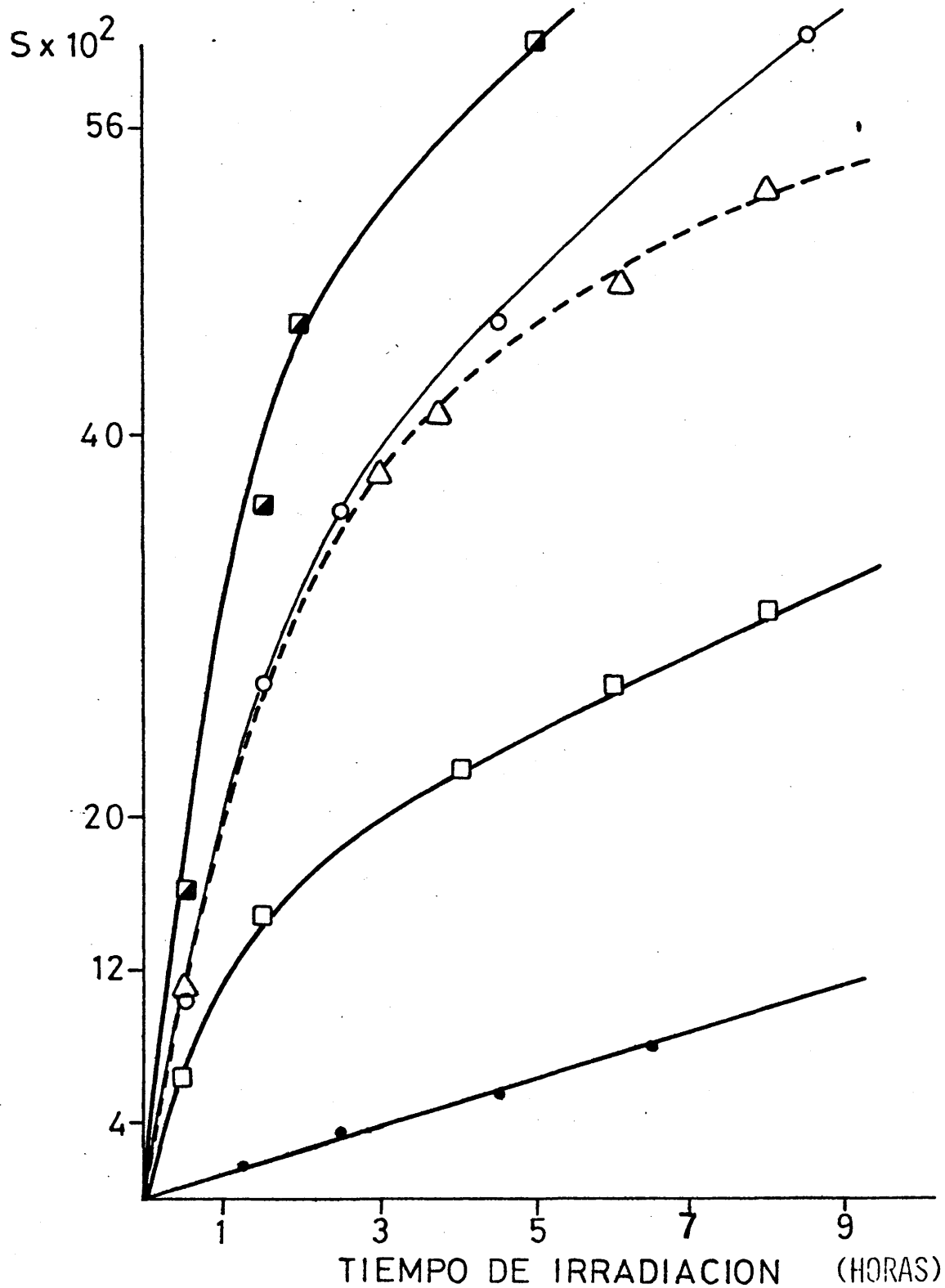
Tomando como referencia la degradación del poliestireno sin aditivo y poliestireno-M-2, se observa que ni el naftaleno ni el bifenilo inhiben la reacción, incluso muestran un ligero efecto -acelerante. Sólomente el 1,3 ciclooctadieno reduce la velocidad de degradación, aunque sin llegar a su inhibición. Estos resultados, pueden ser atribuidos a las distintas energías del estado triplete de los diferentes compuestos implicados, no excluyéndose la posibilidad de que la reacción transcurra por otros caminos.

El que el naftaleno y el bifenilo aceleren la fotodegradación puede ser debido a una transferencia de energía triplete-triplete, posibilidad igualmente confirmada por experiencias de sen-



- Poliestireno sin aditivo
- Poliestireno-0'Aciloxima M-2 - 1,3 ciclooctadieno
- △ Poliestireno-0'Aciloxima M-2 - Naftaleno
- ◼ Poliestireno-0'Aciloxima M-2 - Bifenilo
- Poliestireno-0'Aciloxima M-2

Figura 21: Variación de la viscosidad  $\eta_{sp}/c$  frente al tiempo de irradiación para disoluciones de Poliestireno y 0'Aciloxi ma en presencia de quenchers de estado triplete.



- Poliestireno
- Poliestireno-0'Aciloxima (M-2) - 1,3 ciclooctadieno
- △ Poliestireno-0'Aciloxima (M-2) - Naftaleno
- Poliestireno-0'Aciloxima (M-2) - Bifenilo
- Poliestireno-0'Aciloxima (M-2)

Figura 22: Variación del número de escisiones de cadena con el tiempo de irradiación para uenchers de estado triplete.



sibilización llevadas a cabo por T. Okada y M. Kawanishi con benzofenona en oximas aromáticas, y por Tsunooka y Kotera en copolímeros con grupos de O'aciloximas. (133 y 134).

#### b) Influencia del oxígeno

Para determinar la acción del oxígeno, llevamos a cabo experiencias de quenching de oxígeno singlete, utilizando a tal fin el 1,3 ciclohexadieno y  $\beta$  caroteno. Cuando se utiliza el 1,3 ciclohexadieno no se aprecia variación de la velocidad (fig. 23 y tabla XIV), mientras que con el  $\beta$  caroteno la reacción queda totalmente inhibida, lo cual induce a pensar en la participación del oxígeno singlete en la iniciación de la fotodegradación.

Experiencias llevadas a cabo en atmósfera controlada de oxígeno, muestran una dependencia entre su concentración y la velocidad del proceso, quedando el mismo inhibido cuando la irradiación se hace a vacío, lo cual corrobora su naturaleza fotooxidativa.

#### c) Influencia de un inhibidor de radicales

La inhibición total de la degradación por la presencia de 1,1 difenil 2 picril hidracilo, manteniendo incluso la velocidad a niveles inferiores a los de poliestireno sin aditivos, confirma la presupuesta naturaleza radical del proceso de fotodegradación. figura 24, tabla XV.

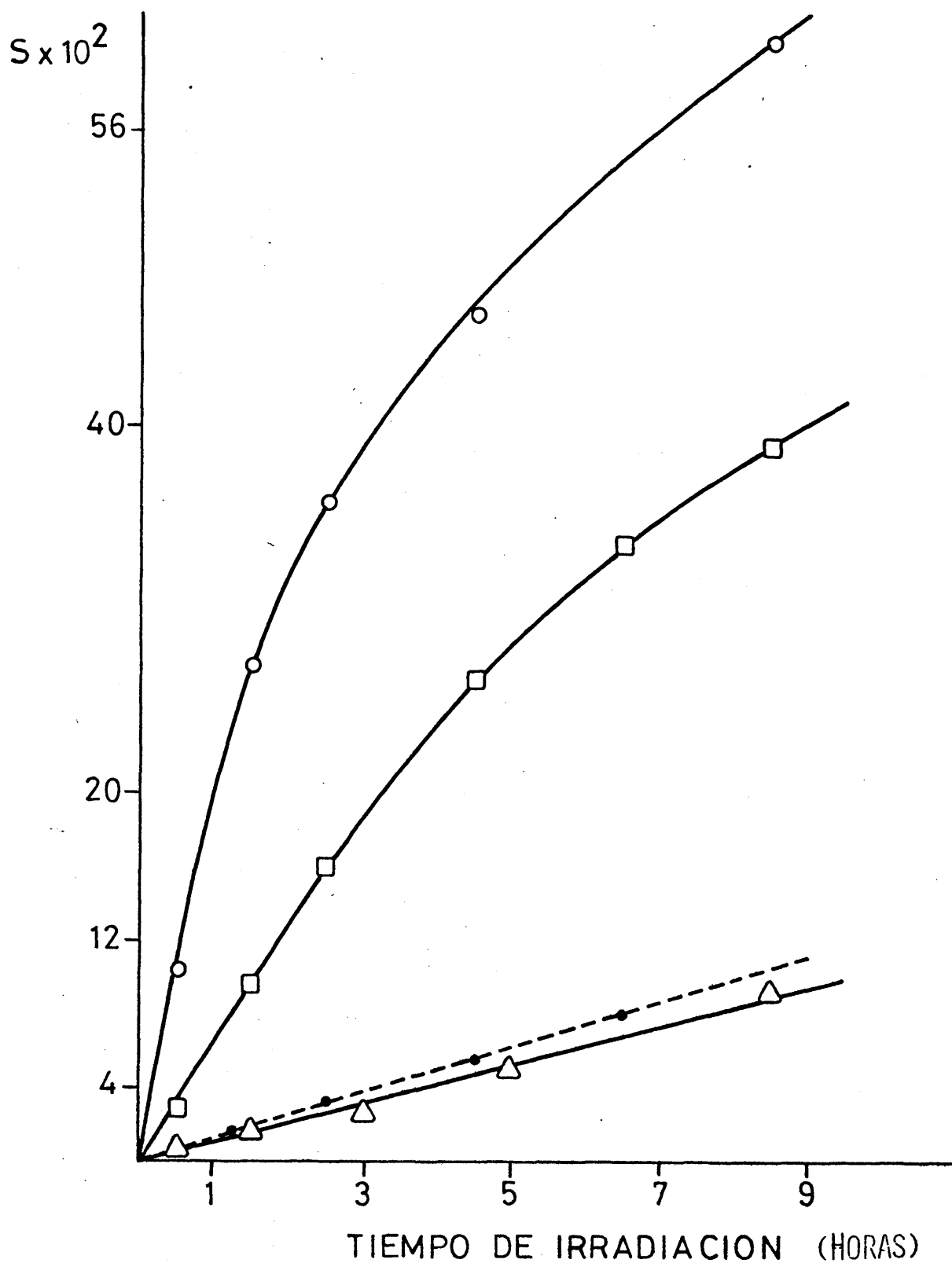


Figura 23: Variación del número de escisiones de cadena con el tiempo de irradiación para disoluciones de Poliestireno y 0'Aciloximas en presencia de quenchers de oxígeno singlete

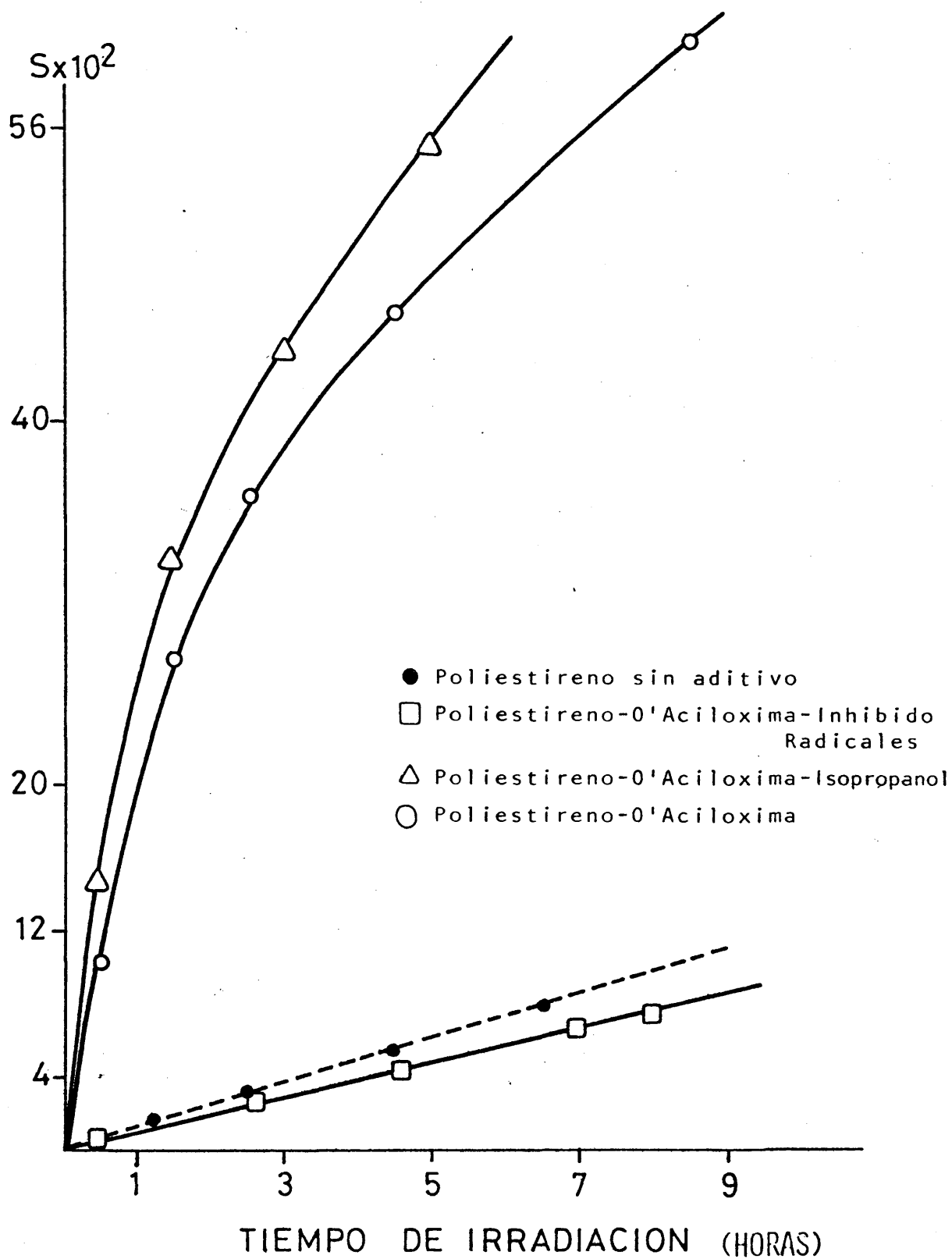
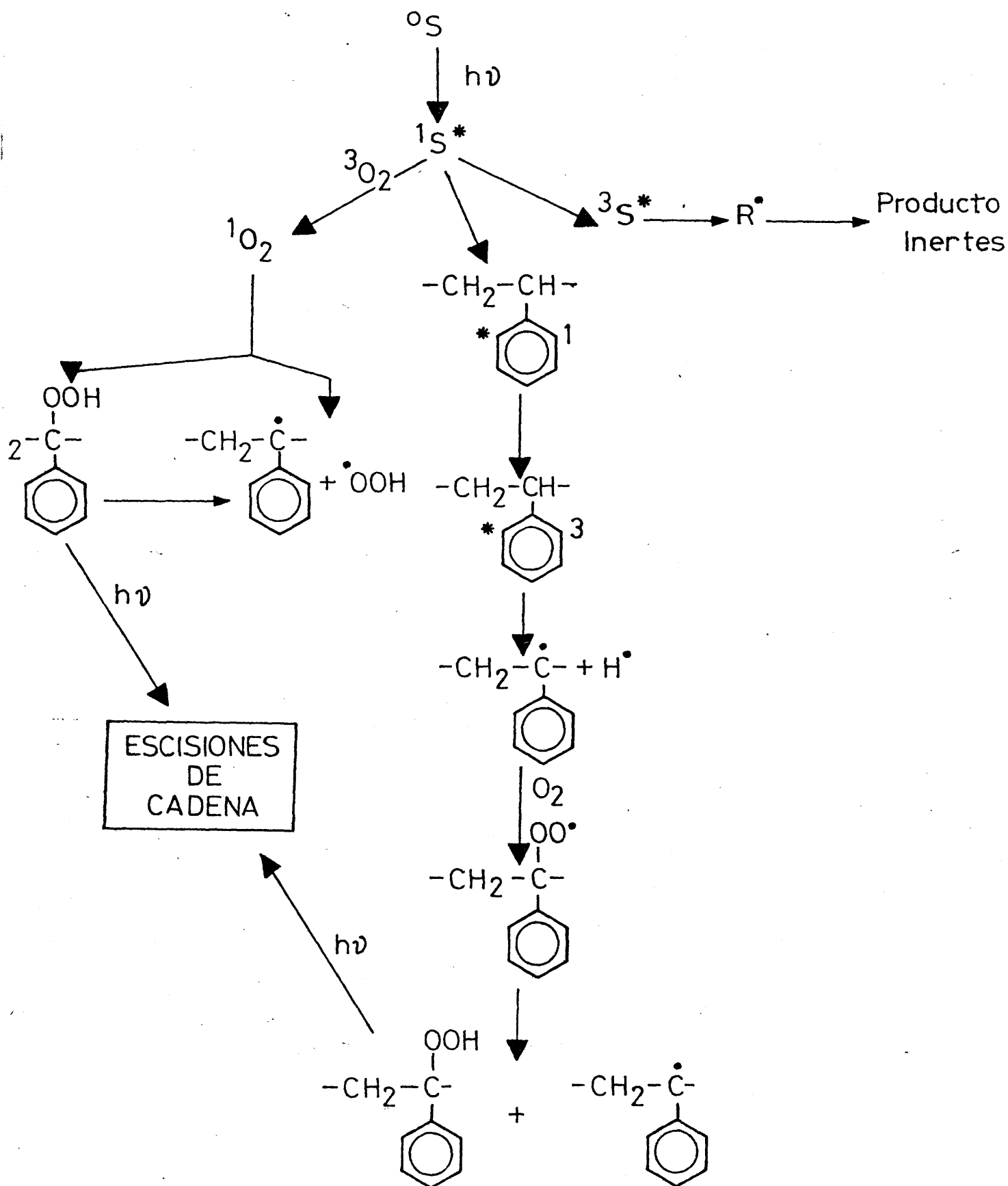


Figura 24: Variación del número de escisiones de cadena con el tiempo de irradiación para el Poliestireno sen sibilizado con la 0'Aciloxima M-2 en presencia de Inhibidor de Radicales y de Donor de hidrógeno.

#### d) Abstracción de hidrógeno

La presencia de un donador de hidrógeno, como el isopropanol, lejos de inhibir la fotodegradación, actúa en cierta medida acelerando la misma, lo cual aparte de eliminar el efecto exclusivo de la abstracción de hidrógeno como un paso intermedio del proceso, apoya los resultados de Taylor en sus estudios sobre la fotólisis de la ciclohexanona-oxima y la abstracción selectiva a que la misma da lugar (135). figura 24, tabla XVI.

Ante los resultados anteriormente obtenidos, el mecanismo propuesto como más probable es el siguiente:



La molécula de O'-aciloxima en su estado fundamental ( $S^0$ ) -- por absorción de luz pasa al estado singlete excitado ( $^1S^*$ ). A -- partir de este estado pueden tener lugar dos tipos diferentes de procesos: de conversión intersistema y de transferencia de energía.

Por conversión intersistema pasando al estado triplete excitado, a partir del cual tiene lugar su disociación con producción de radicales, cuya recombinación conduce básicamente a la formación de productos inertes, siguiendo las secuencias anteriormente descritas y ampliamente comprobadas.

Por transferencia de energía al anillo aromático del poliestireno y/o al oxígeno. En el primer caso, el poliestireno excitado da lugar a la disociación de enlaces C-C con formación de radicales en la cadena, que en presencia de oxígeno da lugar a hidroperóxidos que siguen la secuencia típica del proceso de degradación oxidativa. En el segundo caso, la transferencia de energía al oxígeno, tiene lugar a la formación de oxígeno singlete de --- gran reactividad, que conduce igualmente a la formación de hidroperóxidos sobre la cadena de poliestireno y por consiguiente a -- la escisión de la misma, tal y como se ha comprobado recientemente por una serie de autores cuyos trabajos han sido recopilados -- por Rabek y Ranby (136).

Hay que destacar, que mientras el primer proceso conduce a - la desaparición continua de la O'Aciloxima durante la irradiación, los procesos de transferencia regeneran la misma, y por lo tanto su posible reactivación fotosensibilizadora.

### 3.3.3 Irradiación en el estado sólido

La irradiación artificial acelerada de filmes de poliestireno con concentraciones en estos compuestos de 0,1 por ciento en peso, muestra, desde el principio, una evolución similar a la observada en experiencias anteriores.

El amarilleamiento experimentado por las películas desde el comienzo de la irradiación, va acompañado de una disminución de sus propiedades mecánicas. El "punto de fragilidad" es alcanzado, en este caso, una vez transcurridas las primeras veinticuatro horas de exposición. La proporcionalidad obtenida entre el número de escisiones de cadena y el tiempo de irradiación (tabla XVII), es índice de la naturaleza al azar del proceso fotooxidativo.

Información complementaria es obtenible a partir de las variaciones observadas, con el tiempo de irradiación, en los correspondientes espectros de absorción en el infrarrojo (figura 25). Así, la disminución de intensidad de las bandas a  $1705$  y  $1790\text{ cm}^{-1}$ , asignables a los grupos carbonilo de la cetoxima, son índice de la desaparición de dicho sensibilizador. Hay que señalar, que esta disminución es menor en la banda a  $1790\text{ cm}^{-1}$ , debido a que a esta longitud de onda se da una de las absorciones armónicas características del anillo bencénico monosustituído del poliestireno. Los aumentos de las bandas a  $1665$  y  $1745\text{ cm}^{-1}$  son atribuibles a las absorciones de los derivados formados en la fotólisis de la



TABLA XVII

FOTODEGRADACION DE FILMES DE POLIESTIRENO O ACILOXIMA (M-2)  
EN FUNCION DEL TIEMPO DE IRRADIACION

-Unidad de Irradiación = Ceast

Muestra	Tiempo de irradiación(HORAS)	( $\eta$ )	My	S
Poliestireno	0	0,8104	192.097	0,00
Nº 1	24	0,5827	122.636	0,5664
Nº 2	65	0,5560	115.054	0,6696
Nº 3	89	0,4938	97.904	0,9620
Nº 4	113	0,4712	91.858	1,0912

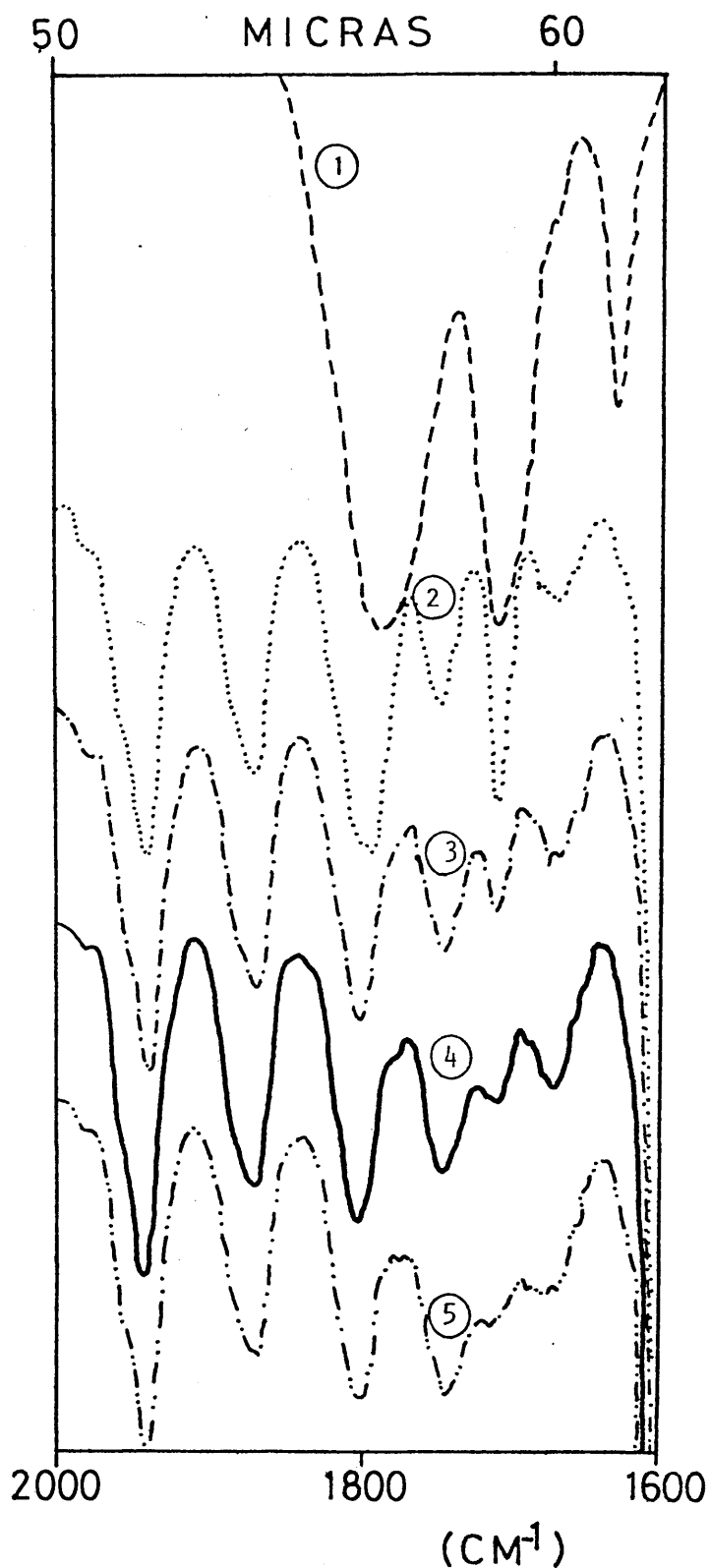


Figura 25: Variación del espectro de I.R con el tiempo de irradiación de films de Poliestireno sensibilizado con 0'Aciloxima. (1) 0'Aciloxima (M-2). (2) Poliestireno - M-2 sin irradiar. (3) Irradiada 4 horas. (4) Irradiada 8 horas. (5) Irradiada 25 horas.

cetooxima, que para el caso mostrado en la figura 25, correspondiente al compuesto M-2, serían el ácido acético y acetaldehído--respectivamente, en concordancia con el esquema propuesto anteriormente y confirmado por adición de dichos compuestos a películas ya irradiadas.

La dependencia del número de escisiones de cadena con la --longitud de onda, muestra una notable disminución de eficacia a--partir de longitudes de onda de 310 n.m. Esta disminución, corre paralela con la de absorción del aditivo (figura 26) para dicho--intervalo. Este comportamiento cumple con la premisa establecida de no alterabilidad de estas formulaciones dentro del espectro--visible.

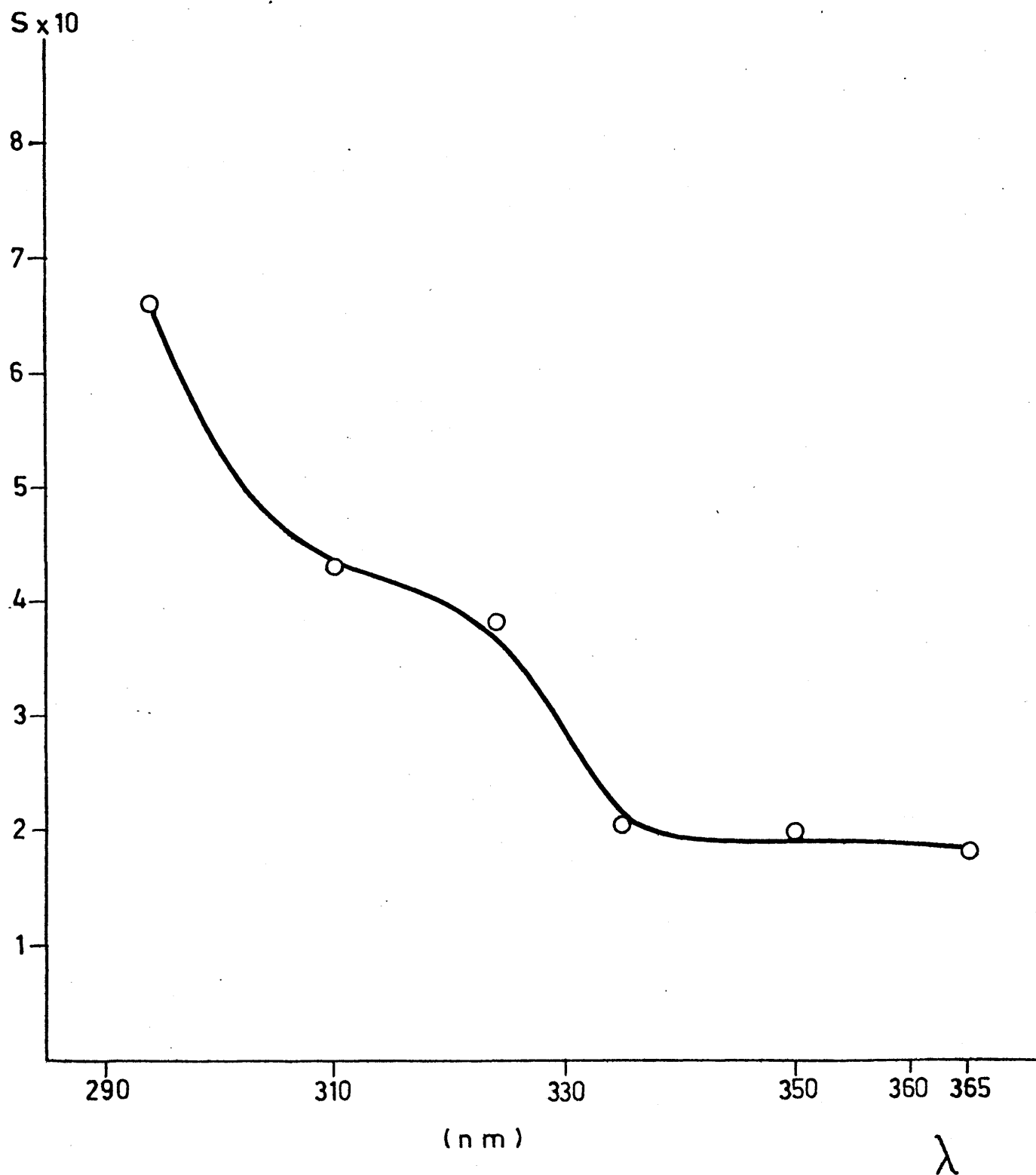
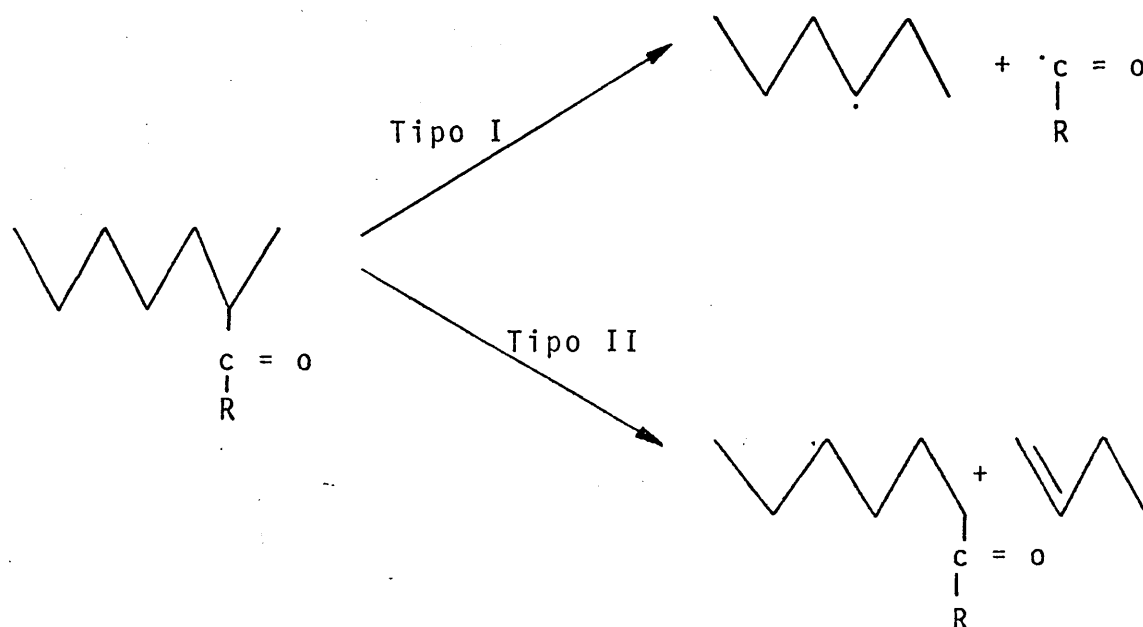


Figura 26: Variación del número de escisiones de cadena con la longitud de onda para films de Poliestireno sensibilizado con 0'Aciloxima (M-2).

### 3.4.- HOMOPOLIVINIL CETONAS

Otra de las opciones seguidas en nuestros laboratorios con el fin de obtener polímeros fotodegradables, ha sido la de introducción de grupos fotosensibles en su cadena principal, grupos -- que bajo irradiación dan lugar a reacciones de disociación y por tanto escisiones de cadena con la consiguiente disminución progresiva del peso molecular. Uno de los grupos que ha presentado una gran eficacia, ha sido el grupo cetona, introducido en diferentes polímeros vinílicos por copolimerización con vinil-cetonas (137). Estos copolímeros con grupos cetona como sustituyente lateral, su fren bajo irradiación las reacciones primarias tipo I y tipo II:



Las proporciones relativas en que tienen lugar ambos tipos de reacción dependen de la naturaleza del sustituyente, del tipo de polímero en concreto y en esencia de los "alrededores" particulares del grupo carbonilo.

Mientras las reacciones de tipo II se traducen en una drástica disminución del peso molecular, las reacciones tipo I, con producción de radicales primarios por escisión del sustituyente, no contribuyen significativamente a la misma. Sin embargo, y con el fin de evaluar la importancia de ambos efectos para diferentes vinilcetonas, comprobamos que si bien las reacciones tipo I no contribuyen de forma directa a la escisión de la cadena principal, lo hacen indirectamente a través de los radicales primarios que en la misma se producen, los cuales en presencia de aire inician un proceso de fotooxidación degradativa y por consiguiente escisiones en la cadena principal por reacciones secundarias, aunque más lentamente que cuando la escisión es directa a partir de la Norrish II.

Estos resultados obtenidos en nuestros laboratorios, nos indujeron a pensar que al igual que a través de reacciones tipo I se inducen escisiones en el polímero en el que se encuentran como sustituyentes los grupos cetona, se podrán inducir en las cadenas vecinas de otros polímeros que se encuentren en el mismo medio. Ensayos previos dirigidos con este fin, nos confirmaron en nuestra suposición y por ello consideramos de interés el parar

nos a estudiar en detalle el comportamiento de los polímeros de vinil cetona como aditivos en la fotodegradación de poliestireno.

### 3.4.1.- EFFECTO DE DIFERENTES HOMOPOLIVINIL CETONAS

Inicialmente, seleccionamos diferentes vinil-cetonas, cuya síntesis, polimerización y caracterización se describen en la Parte Experimental de esta Memoria. Los correspondientes homopolímeros:

POLI-ETIL-VINIL-CETONA (EVC)

POLI-ISOPROPIL-VINIL-CETONA (IVC)

POLI-TERBUTIL-VINIL-CETONA (TVC)

POLI-FENIL-VINIL-CETONA (FVC)

fueron previamente irradiados bajo idénticas condiciones en disolución de benceno. La evolución del número de escisiones de cadena con el tiempo de irradiación para los diferentes homopolímeros (figura 27), permite establecer el siguiente orden de fotodegradabilidad global:  $FVC > EVC > IVC > TVC$ , coincidente con los respectivos valores de los rendimientos cuánticos en las reacciones tipo II. De forma paralela, fué seguida la evolución del peso molecular bajo irradiación de un poliestireno, al que se le había adicionado los respectivos homopolímeros a concentraciones del  $3 \times 10^{-3} M$ . Los resultados obtenidos son mostrados en las figuras 28-30 (tabla XVIII). Como se desprende de estos resultados, el orden de fotodegradabilidad no coincide con el anteriormente obtenido para los homopolímeros sin estireno.

El hecho de que tenga lugar esta inversión parece con toda probabilidad asignable a las proporciones relativas con que se producen los procesos tipo I y II para cada homopolivinilcetona,-



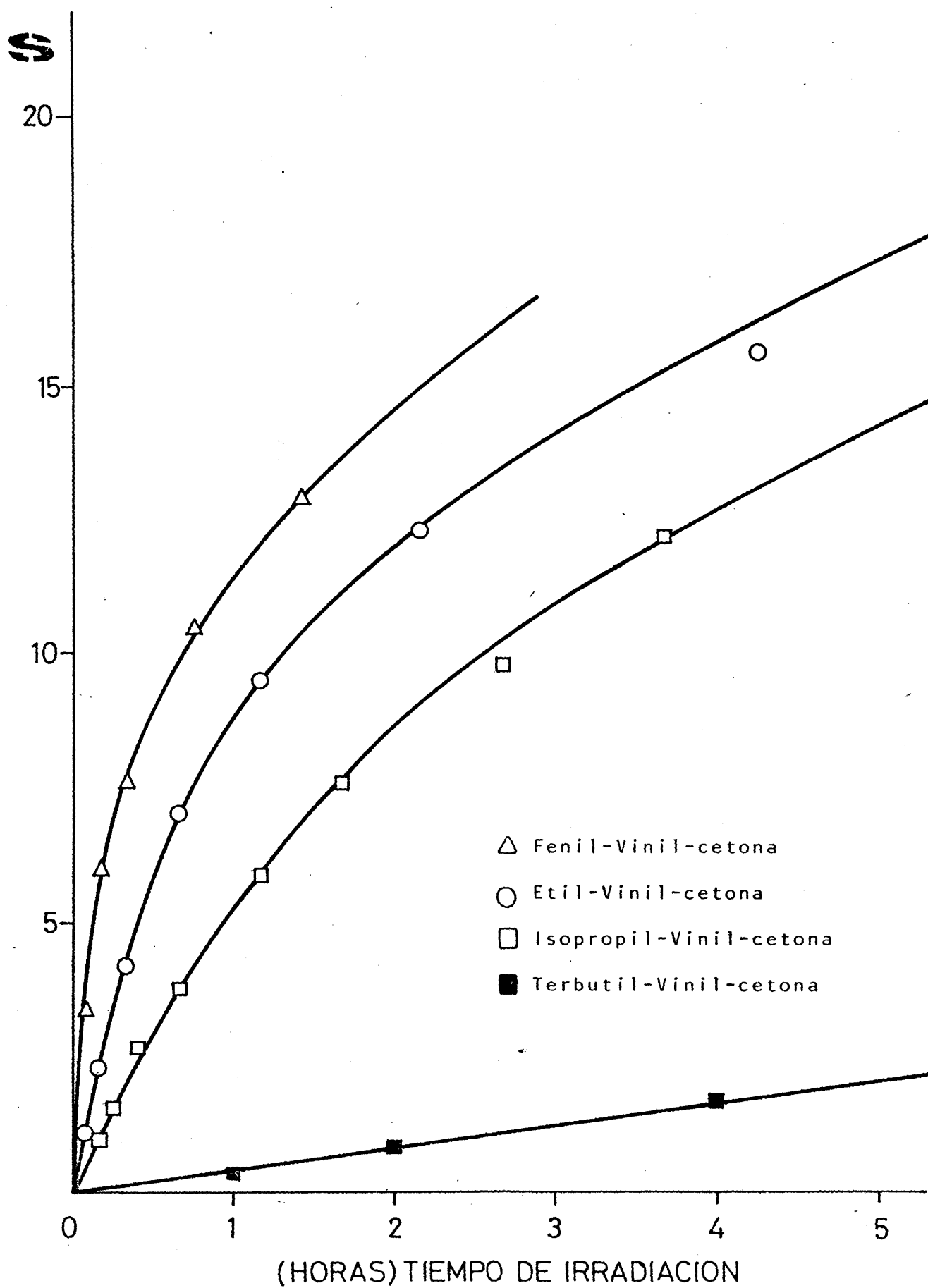


Figura 27: Variación del número de escisiones de cadena de las diinitas

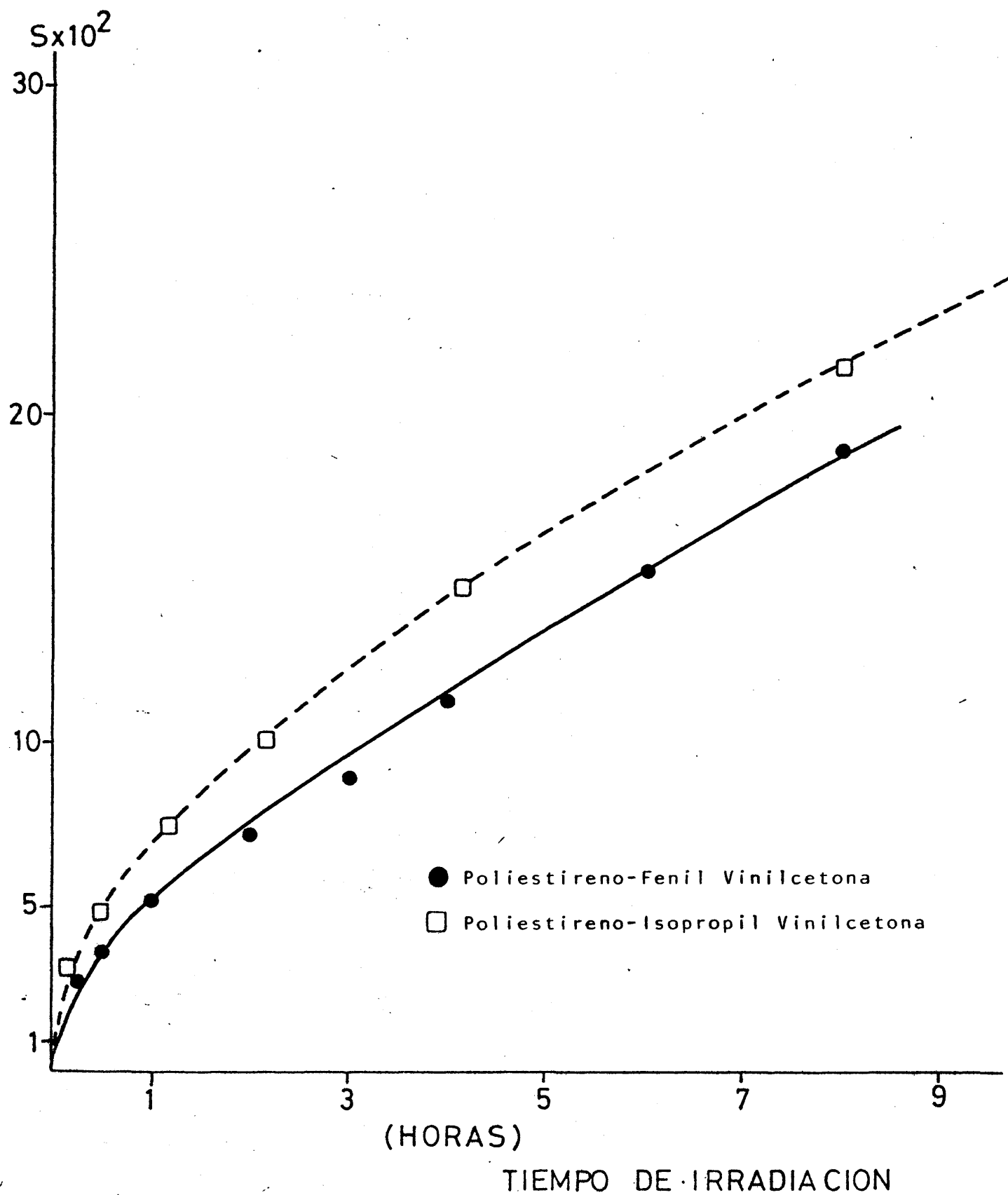


Figura 28: Variación del número de escisiones de cadena con el tiempo de irradiación.

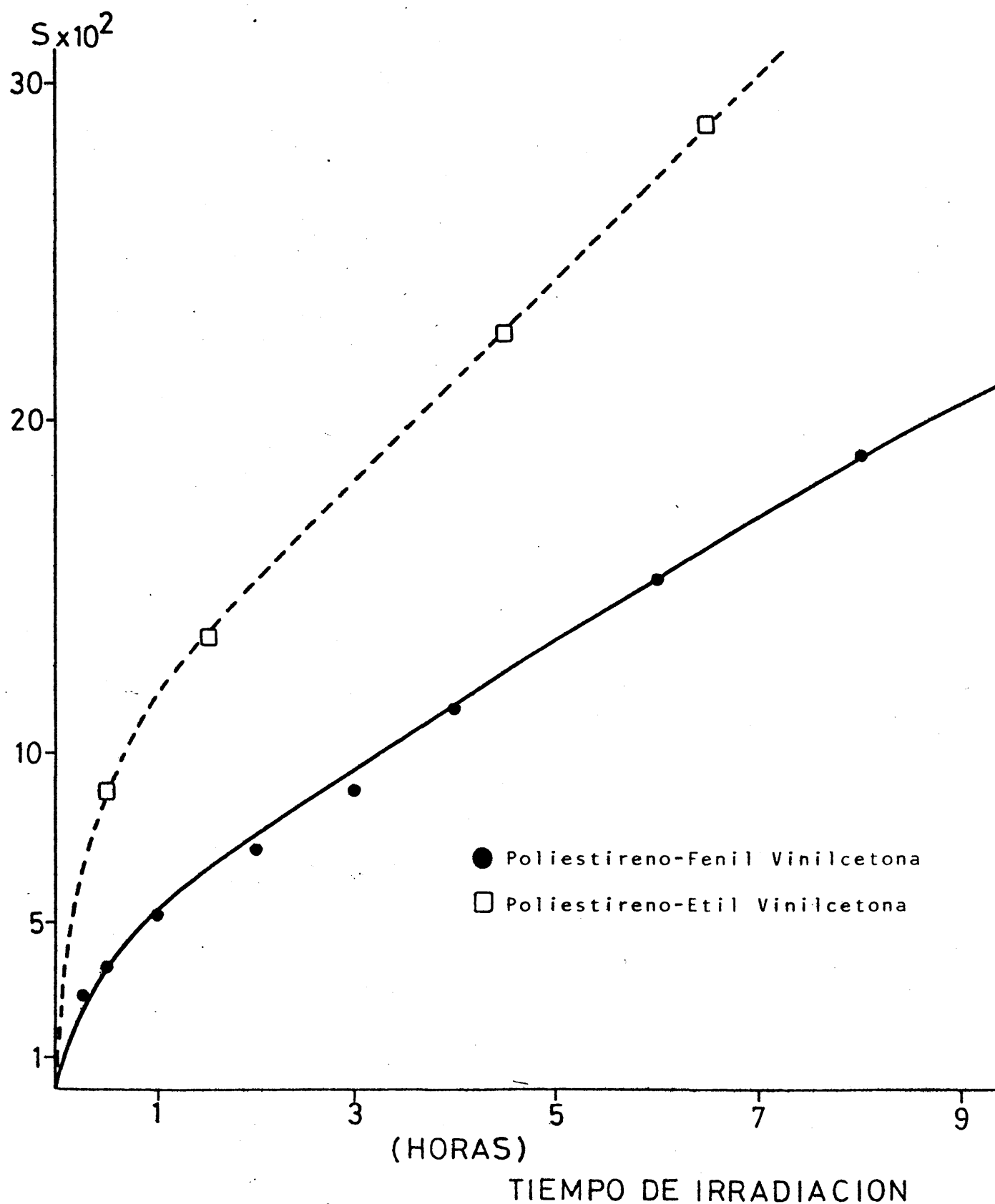


Figura 29: Variación del número de escisiones de cadena con el tiempo de irradiación.

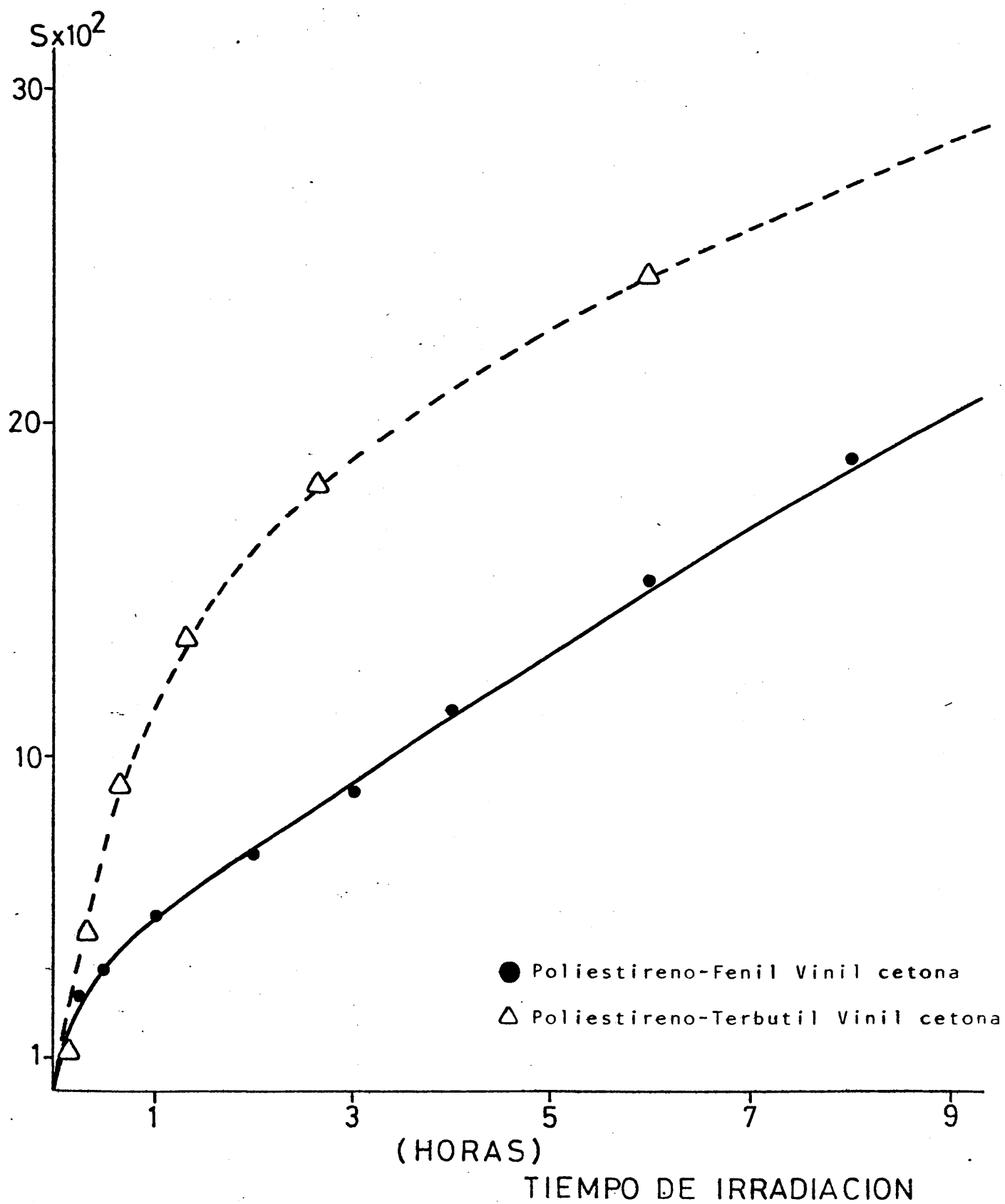


Figura 30: Variación del número de escisiones de cadena con el tiempo de irradiación.

pudiéndose relacionar las velocidades iniciales de fotodegradación obtenidas en cada caso con los rendimientos cuánticos de las reacciones tipo I, calculados para el caso de simples cetonas de análoga estructura (138 y 139). Así, por ejemplo, para el caso de la fenil, con un bajo rendimiento cuántico tipo I (140), la velocidad hallada es de  $1,9 \times 10^{-3}$  S/min, mientras que para la etil-, con un rendimiento cuántico superior, su velocidad inicial es de  $3,7 \times 10^{-3}$  S/min.

La concentración de homopolivinilcetona empleada como aditivo condiciona, como era de esperar, el valor de esta velocidad inicial así como el de la velocidad global, guardando con ambas una relación directa para el intervalo de concentraciones empleadas (figura 31). Aún cuando la relación encontrada entre los rendimientos cuánticos de las correspondientes cetonas y su eficacia como sensibilizadores en la fotodegradación de poliestireno, justifica en esencia la naturaleza fotooxidativa del proceso, sin embargo, consideramos necesario confirmar el mismo, así como establecer inequívocamente la naturaleza y posible participación de otros mecanismos. Al igual que en apartados anteriores, hemos estudiado el efecto de diferentes inhibidores y quenchers sobre el transcurso del proceso.

Tanto en presencia de un inhibidor de radicales (1,1 difenil picril hidracilo), como en ausencia de oxígeno, la inhibición del proceso es total, lo cual nos confirma su naturaleza radical fotooxidativa. Por otro lado, la presencia de isopropanol como donador

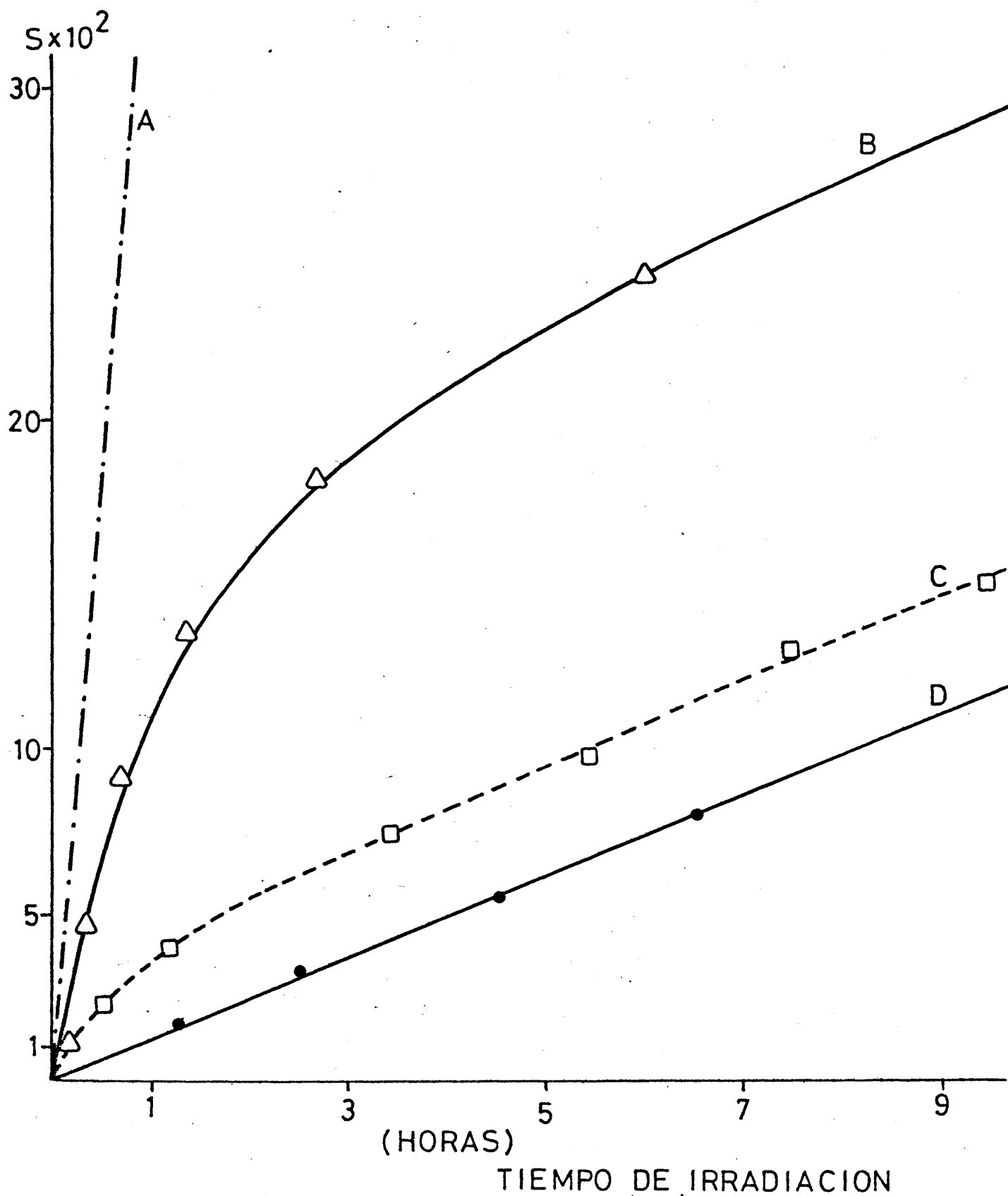


Figura 31: Variación del número de escisiones de cadena con el tiempo de irradiación para: A-Homoterbutil-vinil cetona; B-Poliestireno-Terbutilvinilcetona 4%; C-Poliestireno-Terbutilvinilcetona 2%; D-Poliestireno.

de hidrógeno no inhibe totalmente el proceso, disminuyendo sólo en parte su actividad, lo cual es un índice de que la abstracción de hidrógeno, aunque es una etapa presente en el proceso, no es exclusiva (figuras 32 y 33), y por ello no tan importante como en otras reacciones sensibilizadas del poliestireno (141 y 142).

La presencia de quenchers del estado triplete (bifenilo, naftaleno, 1,3 - ciclooctadieno) no inhiben el proceso, (figura 34) al contrario del efecto observado sobre la fotólisis de los correspondientes homopolímeros. Esto nos confirma que, aunque el estado triplete esté inhibido, y que por lo tanto no tengan lugar las reacciones tipo II, el proceso transcurre igualmente a través de las bien supuestas reacciones tipo I.

Por el contrario, la utilización de quenchers del estado singlete (1,3 ciclohexadieno y  $\beta$  caroteno), añadidos en proporciones equimoleculares con el aditivo sensibilizador, contrarrestan el efecto del mismo, figura 35 (tabla XIX), transcurriendo la degradación a unos niveles similares a los del poliestireno sin aditivo. Aunque los resultados obtenidos en estas experiencias confirman la iniciación a través de los radicales primarios, formados a su vez en la reacción tipo I a través del correspondiente estado singlete excitado, sin embargo, no son excluyentes de la posible participación del oxígeno singlete.

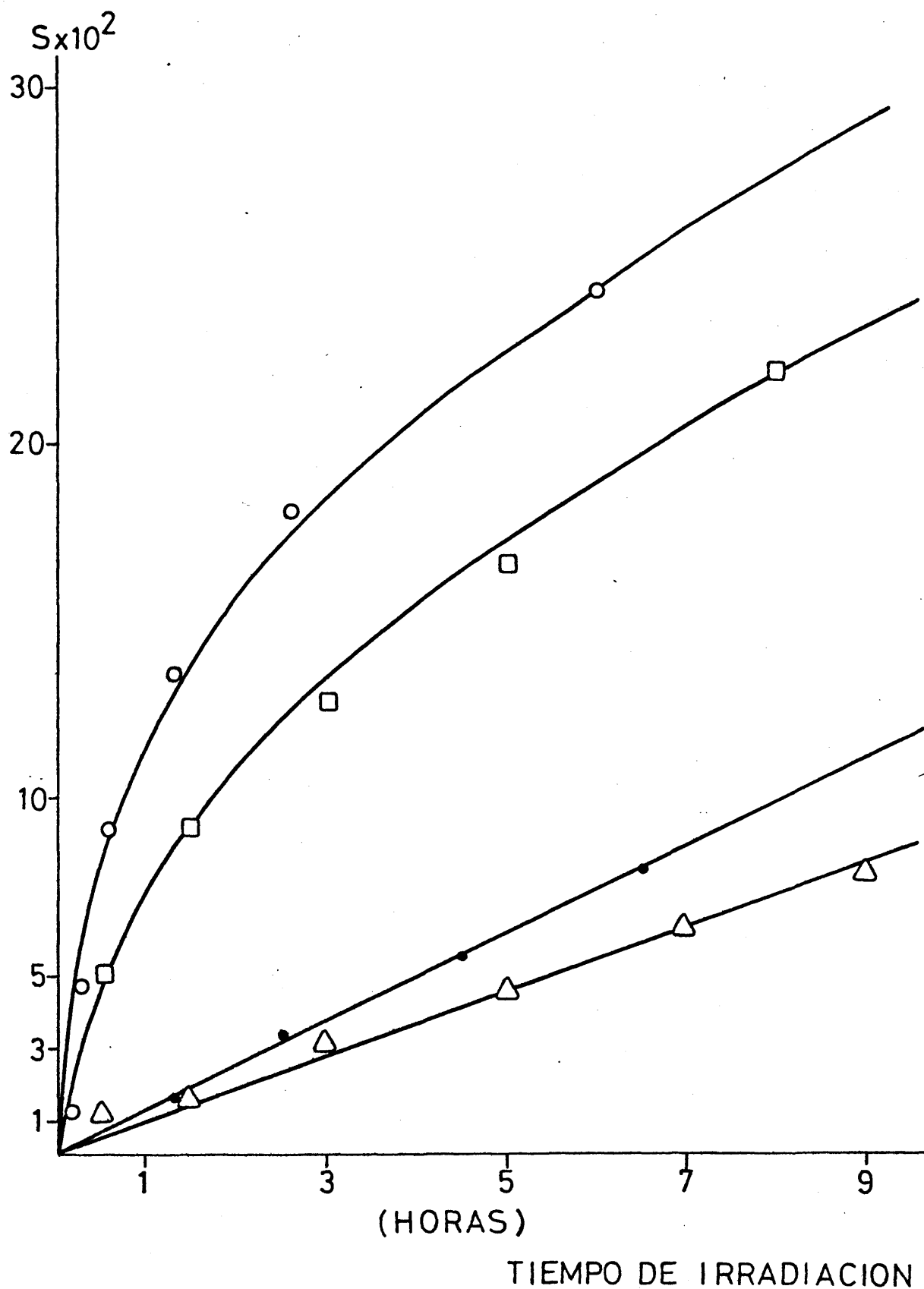


Figura 32: Variación del número de escisiones de cadena con el tiempo de irradiación para:  $\circ$  Poliestireno-Terbutil vinilcetona;  $\square$  con Isopropanol;  $\triangle$  con 1,1 Difenil picril hidracilo;  $\bullet$  Poliestireno sin aditivo.



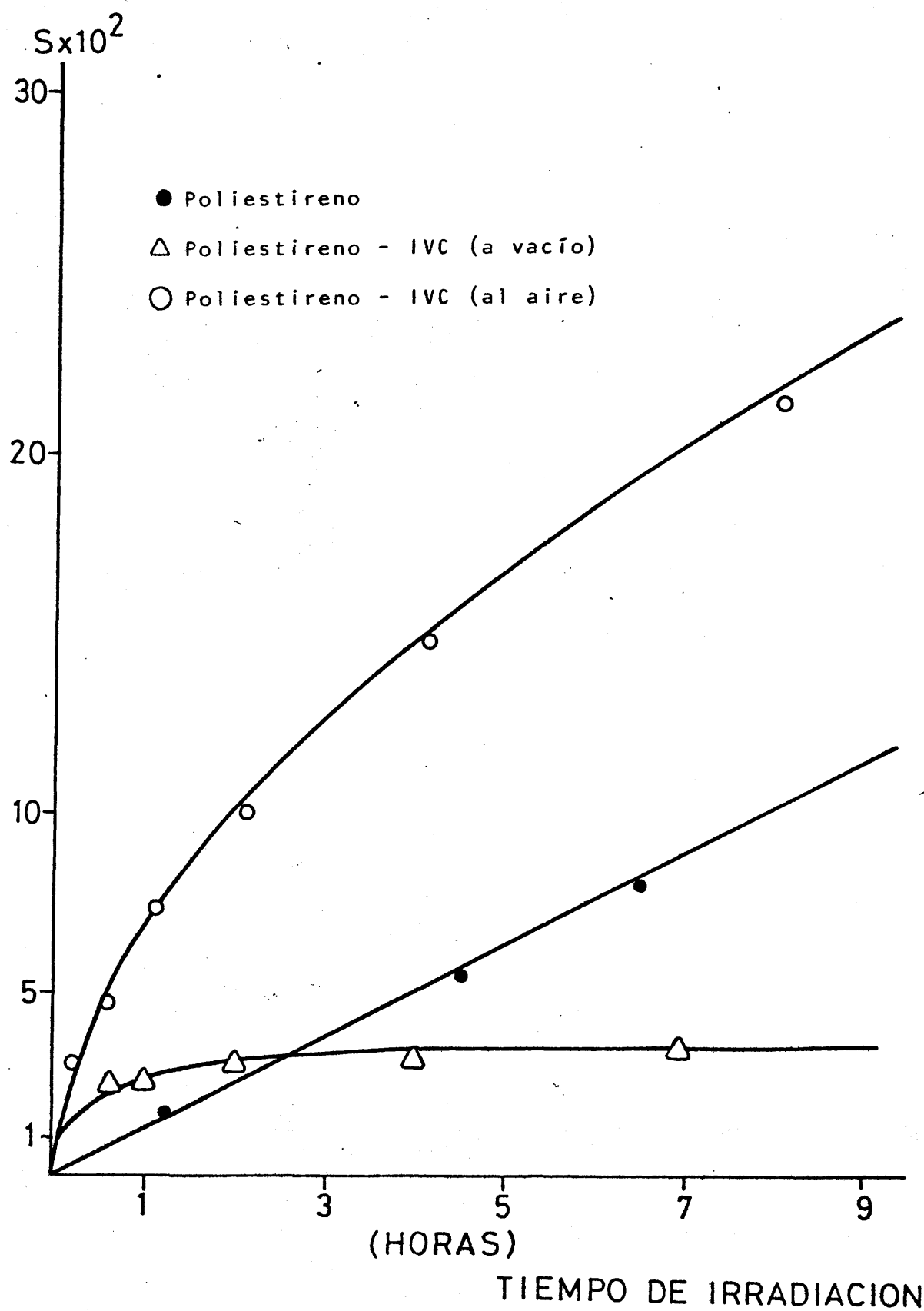


Figura 33: Variación del número de escisiones de cadena con el tiempo de irradiación para Poliestireno-Isopropilvinilcetona en presencia y ausencia de aire.

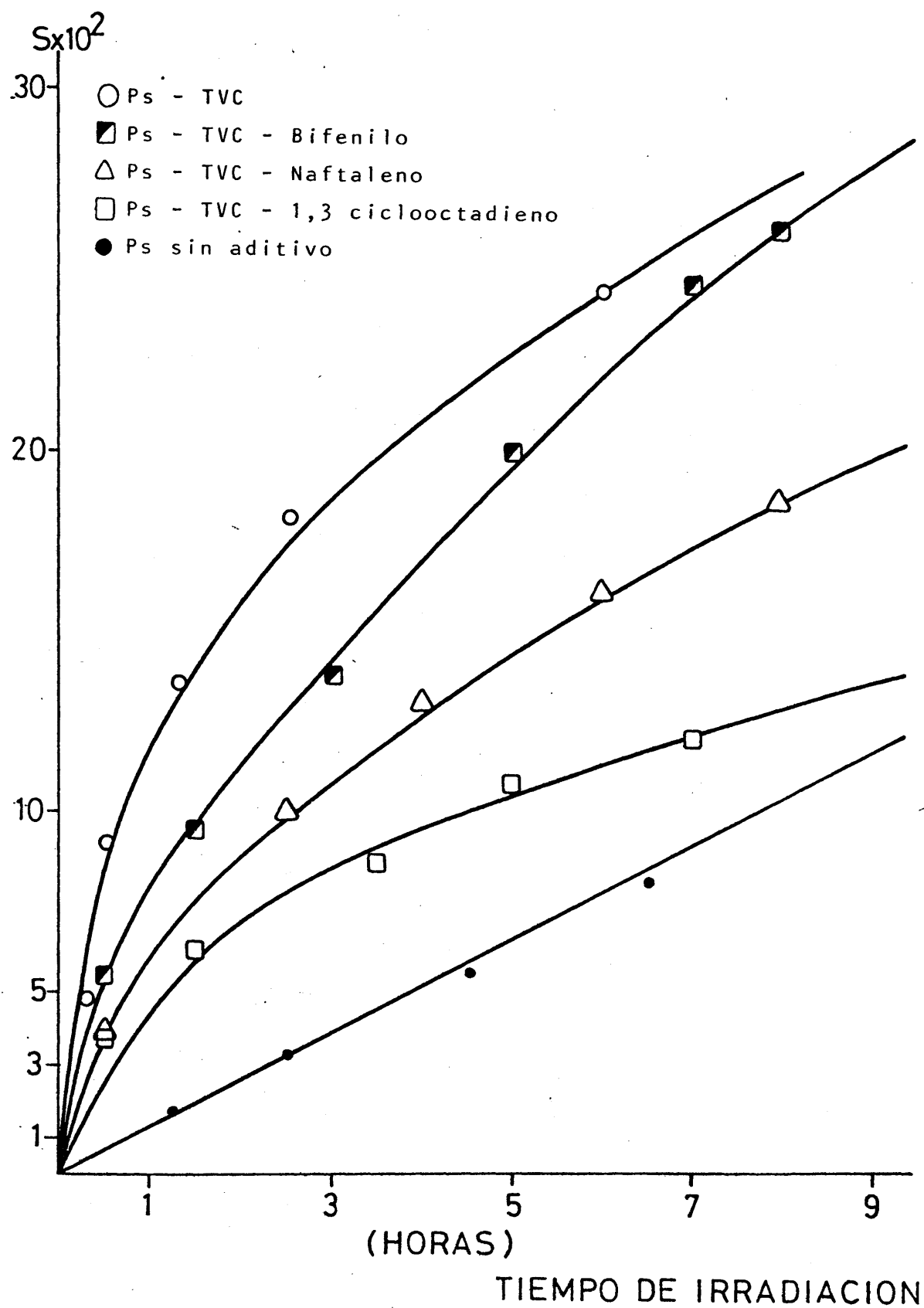


Figura 34: Variación del número de escisiones de cadena con el tiempo de irradiación para Poliestireno-Terbutil vinil cetona en presencia de quenchers de estado triplete.

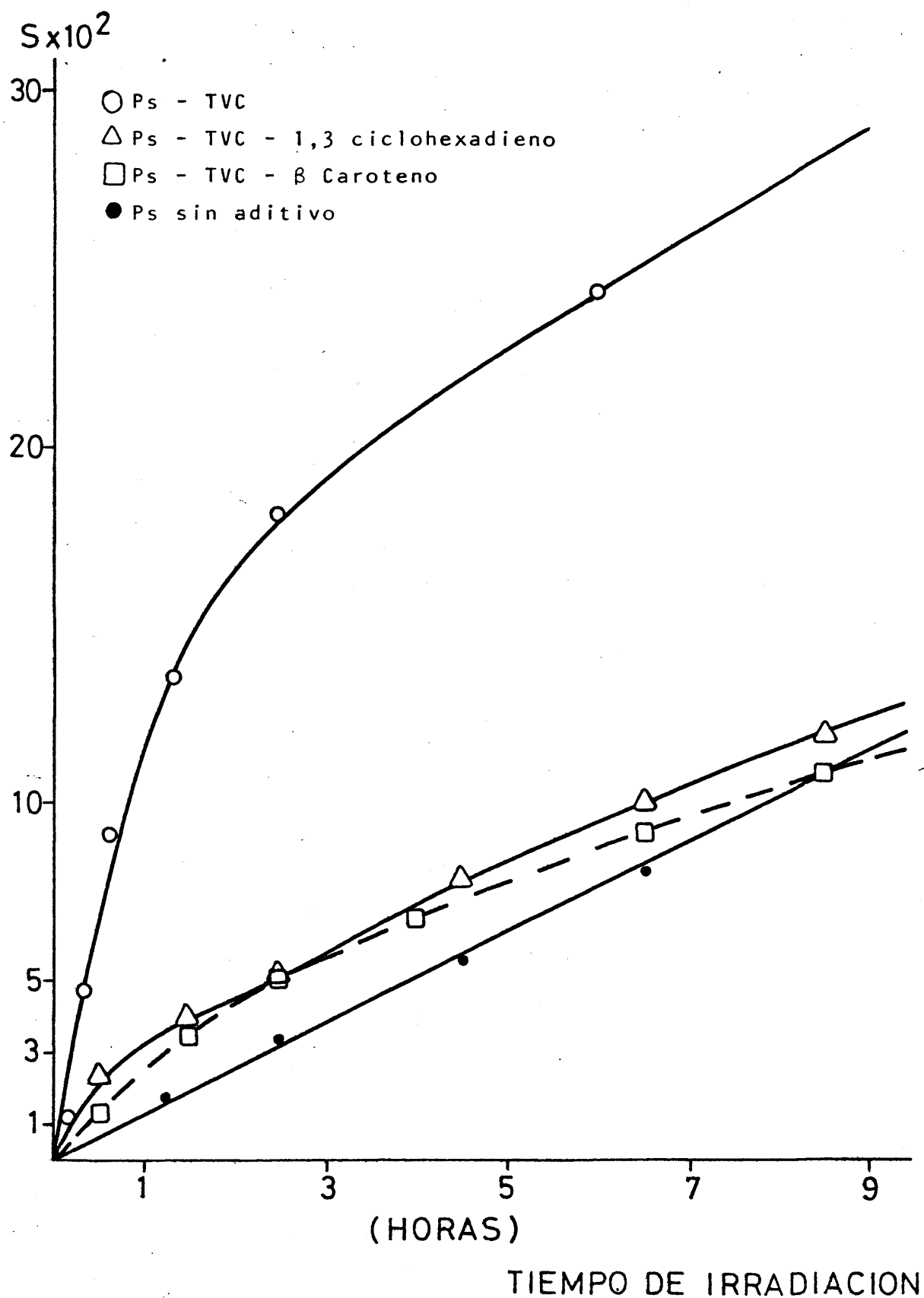
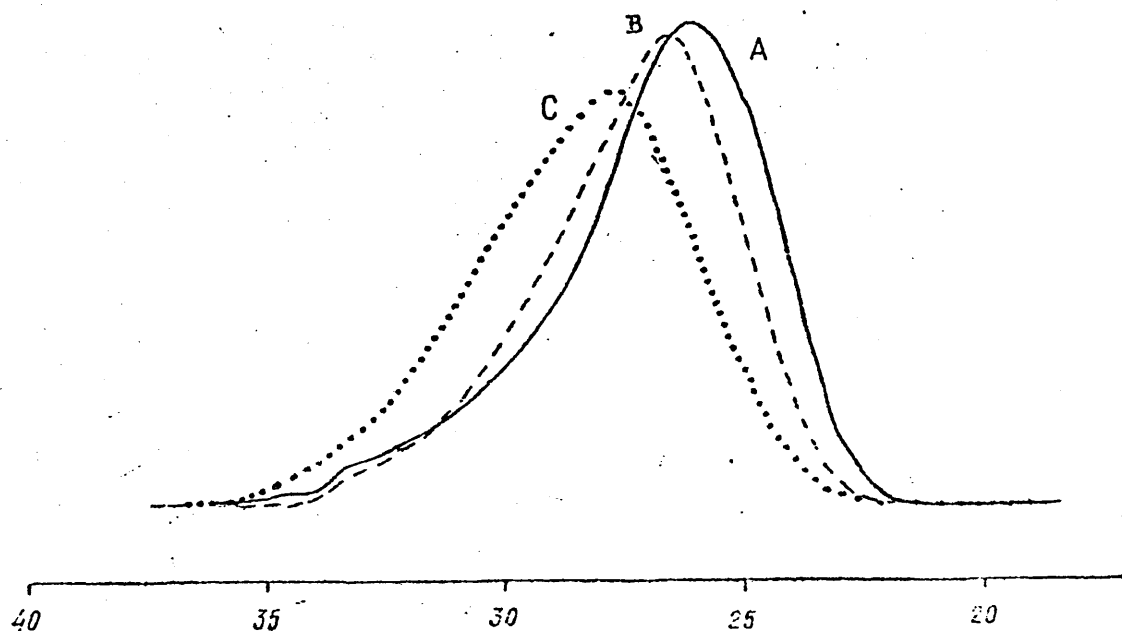


Figura 35: Variación del número de escisiones de cadena con el tiempo de irradiación para Poliestireno-Terbutilvinilcetona en presencia de quenchers de oxígeno singlete.

### 3.4.2.- Irradiación en el estado sólido

Dada la naturaleza fotooxidativa del proceso de degradación, y teniendo en cuenta las restricciones a los movimientos moleculares y sobre todo a la difusión de oxígeno que impone el estado sólido, el proceso fotolítico en película se ve retardado respecto al obtenido en disolución. La restricción a los movimientos moleculares que impone el estado sólido, favorece la probabilidad de recombinación de los macrorradicales formados durante el proceso de degradación, teniendo lugar por tanto, en una proporción apreciable, entrecruzamientos. Ello se traduce a su vez en un aumento de la distribución de pesos moleculares del polímero irradiado en estado sólido (C), respecto de la del polímero de partida (A) y la del polímero degradado en disolución (B). Los



correspondientes cromatogramas fueron obtenidos a partir de muestras irradiadas veinticuatro horas en disolución y noventa y seis en película, habiendo sido utilizado como aditivo la poliso propil-vinil-cetona en la concentración de 0,2797 gr/l y  $2,85 \times 10^{-3}$  M respectivamente.

De igual manera, a medida que avanza el grado de degradación tiene lugar la formación de color amarillo que hace a la película parcialmente opaca a las radiaciones ultravioleta, con el consiguiente retardo del proceso de fotólisis.

Las experiencias realizadas bajo irradiación en la unidad de envejecimiento acelerado (Ceast), muestran una relación practicamente lineal entre el número de escisiones y el tiempo de irradiación (figura 36), índice de la naturaleza al azar de las escisiones de cadena.

Las variaciones estructurales observadas por I.R. y U.V. -- son coincidentes con las extensamente estudiadas y descritas para el poliestireno sin aditivos, no habiendose detectado las variaciones correspondientes a los productos de degradación de las homopolivinilcetonas, debido a la baja concentración en que las mismas se encuentran en el medio.

Aunque el comportamiento de las formulaciones poliestireno-homopolivinilcetonas frente a la longitud de onda es de esperar que sea el ya observado para el polímero cetónico (137), conside

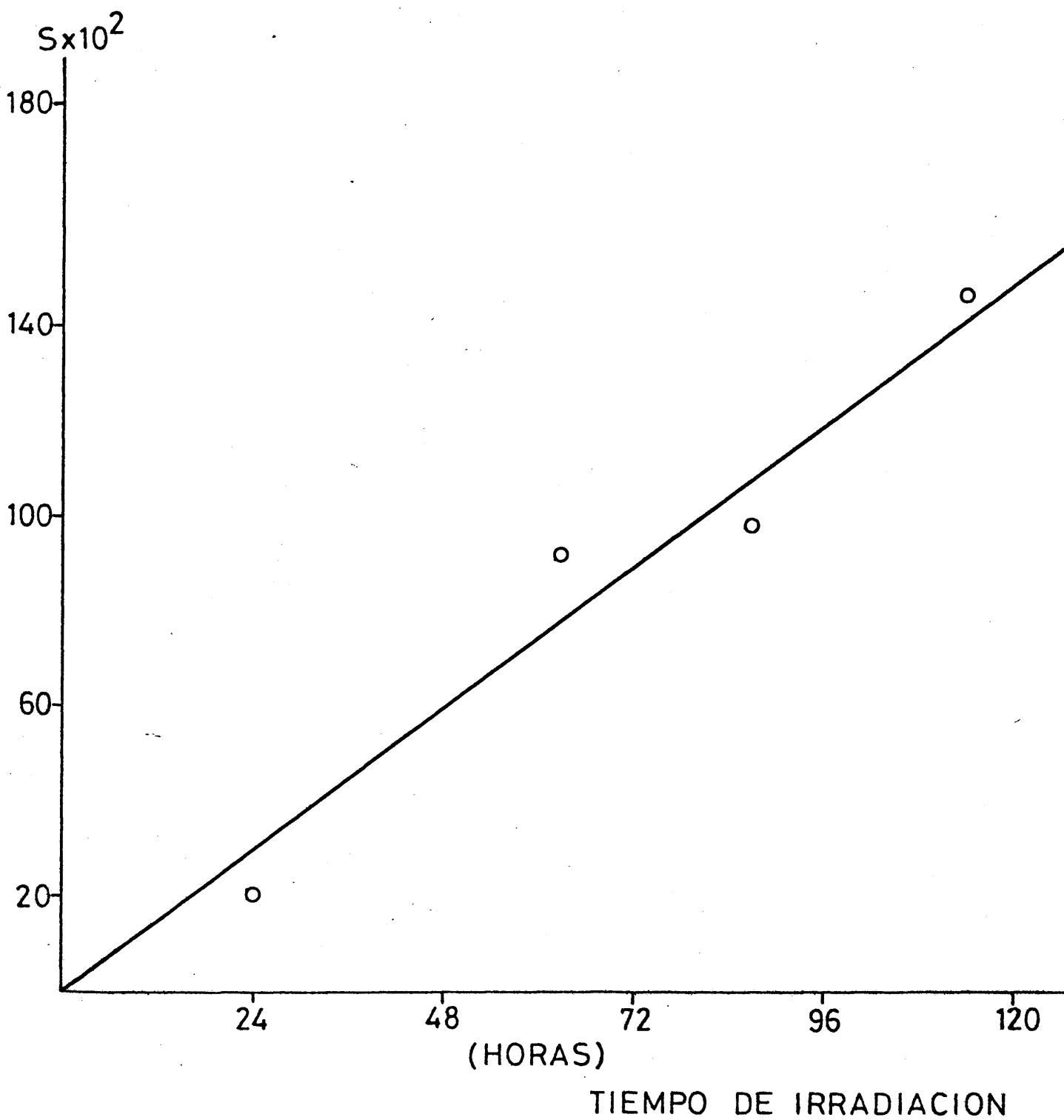


Figura 36: Comportamiento de films de Poliestireno-Isopropilvinilcetona en la unidad de envejecimiento acelerado (CEAST).

ramos necesario su comprobación dentro del intervalo de  $\lambda$  de -- 290 a 350 n.m. Los resultados obtenidos demuestran que la fotodegradabilidad corre paralela con las características de absorción del aditivo (figura 37), y por lo tanto confirma la estabilidad de estas formulaciones frente a la luz de interiores de viviendas y locales comerciales.

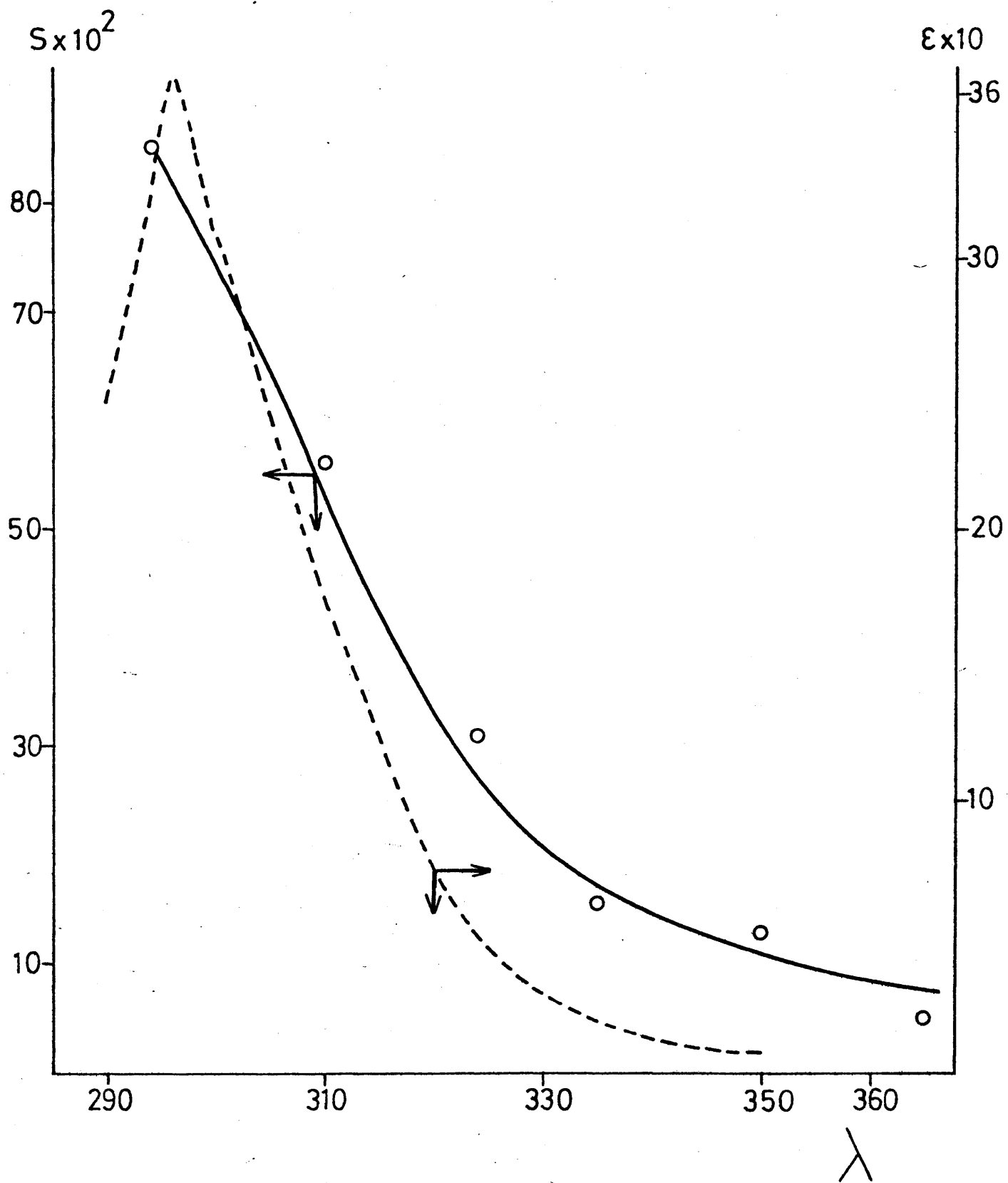


Figura 37: Influencia de la longitud de onda sobre el número de escisiones y el coeficiente de extinción molar para films de Poliestireno-Isopropilvinilcetona.



#### 4.- PARTE EXPERIMENTAL

#### 4.1.- MATERIALES

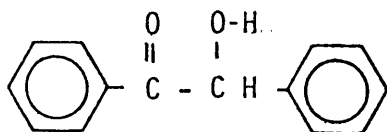
##### 4.1.1.- Poliestireno

Se ha utilizado un poliestireno comercial POLIDUX HF 55, de  $M_v = 146.664$  y  $M_w = 176.000$ , previamente purificado por disolución en cloroformo, precipitación en metanol y secado a vacío hasta peso constante.

##### 4.1.2.- Aditivos

###### a) Benzoina y derivados

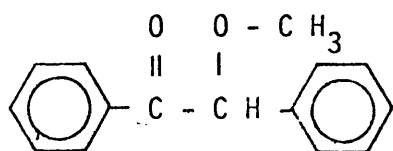
###### a,1) Benzoina



Producto comercial, suministrado por Ferosa, con un grado de pureza del 99%.

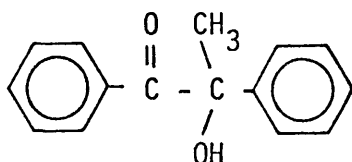
Antes de su utilización se purifica por recristalización en metanol.

###### a,2) Benzoina Metil Eter



Comercial, suministrada por Aldrich, con un grado de pureza del 93%. Se purifica por cristalizaciones sucesivas en benceno y metanol con objeto de - eliminar impurezas fluorescentes (143).

a,3) Metil Benzoina



El procedimiento seguido para su obtención a partir de la benzoina, ha sido el convencional para las reacciones de alquilación (144), y que se describe detalladamente a continuación:

Sobre un matraz de 50 ml de dos bocas provistas de un embudo de bromo y un condensador con nieve carbónica, se añaden 10,6 gr. (0,05 mol.) de benzoina y 15 gr. (0,105 mol.) de Ioduro de metilo, disueltos en 200 ml de 1,2 dimetoxietano. Se fueron añadiendo 1,25 gr. (0,05 mol) de hidruro de sodio lentamente a pequeños intervalos de tiempo y bajo fuerte agitación. Se mantiene la agitación durante 2 horas, transcurridas las cuales se destila el disolvente a presión atmosférica. Se disuelve la parte orgánica en 150 ml de éter, separándose el cloruro sódico formado por filtración.

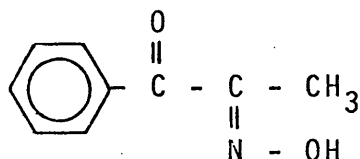
Una vez concentrada la disolución etérea se le adiciona un litro de agua destilada, y el resultado fué extraído con tres porciones de 50 ml de cloroformo. Los extractos fueron lavados dos veces con agua destilada y secados con sulfato magnésico. El cloroformo fué eliminado bajo presión reducida y el residuo se cristalizó con pentano, obteniéndose 7,6 gr. (67 %) de cristales blan-

cos de P.F. (63-65 °C) que según bibliografía tienen un P.F. --- (65-66 °C).

Su estructura quedó confirmada conjuntamente por análisis elemental, espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear.

b) O-Aciloximas:

b.1) 1, Fenil - 1,2 propanodiona - 2 O - oxima (F-1)



Esta síntesis se realizó en dos pasos:

1)- Síntesis de la propiofenona (145)

En un matraz provisto de refrigerante de reflujo embudo de bromo y agitador, se añaden 158 gr. (1,1 mol.) de tricloruro de aluminio anhidro finamente dividido, que se suspenden en 237 gr. de benceno seco. Se comienza a agitar, enfriando la mezcla con un baño de hielo. A continuación se le adiciona gota a gota una mezcla de 100 gr. (1,08 mol.) de cloruro de propionilo y 83,3 gr. (1,06 mol.) de benceno. Una vez terminada la adición la mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante dos horas a 50 °C.

A continuación, el contenido del matraz se vertió sobre 1,5 Kg. de hielo que se tuvo agitando durante una hora, transcurrida

la cual se le añadieron 39,5 cc. de ácido clorhídrico concentrado. La propiofenona se separa del benceno por destilación, obteniéndose un líquido de color amarillento de P.E. (210 °C). El rendimiento de la reacción fué del 90%.

El análisis elemental dió los siguientes resultados:

Hallado :% C 79,37                      % H 7,04

Teórico :% C 80,66                      % H 7,51

2)- 1 fenil - 1,2 propanódiona - 2 - 0 - oxima (146)

En un matraz A, provisto de tres bocas para: un refrigerante - de reflujo y dos entradas para los gases producidos en los matraces auxiliares B y C, se coloca una disolución de 128 gr., de propiofenona en 630 cc. de eter sulfúrico seco..

En el matraz auxiliar B, se produce nitrosometano al añadir - gota a gota 126 cc, de ácido sulfúrico diluido (1 N) sobre 80 gr. de  $\text{NO}_3 \text{Na}$ , 50 cc. de metanol y 47 cc. de agua destilada.

En el matraz auxiliar C, se produce cloruro de hidrógeno por el método clásico (147).

Se comienza la reacción haciendo pasar por el reactor A el - cloruro de hidrógeno producido en el matraz C, y el nitrosometano producido en el matraz B. Desde los primeros momentos, la disolución del reactor A, comienza a tomar un color pardo rojizo al mismo tiempo que se mantiene un ligero reflujo de éter. La velocidad de reacción se puede controlar ajustando el caudal de los gases --

producidos en los matraces auxiliares, de forma que el éter no refluya muy deprisa. La reacción dura unas cuatro horas, transcurridas las cuales se continua pasando cloruro de hidrógeno durante - una media hora más.

La disolución se deja reposar durante la noche y después se extrae con varias porciones de una disolución de hidróxido sódico al 10%, hasta que el medio de extracción alcalino sea totalmente incoloro.

Los extractos alcalinos se vertieron sobre una mezcla de -- ClH-hielo, obteniéndose un precipitado de 1, fenil-1,2 propanodiona-2-0-oxima, que se purifica por cristalizaciones sucesivas en - tolueno.

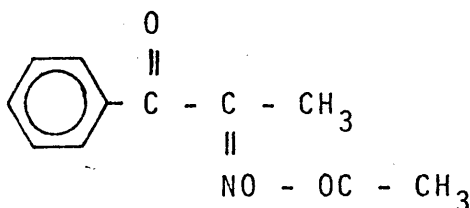
La oxima así obtenida, en forma de cristales blancos de P.F 112 °C, con un rendimiento de reacción de 79,1%, arrojó los si-- guientes resultados de análisis elemental:

Hallado: %C:66,05    %H:5,27    %N:8,28

Teórico: %C:66,24    %H:5,55    %N:8,58

habiéndose confirmado su estructura por espectroscopía infrarroja y resonancia magnética nuclear.

b,2) 1 Fenil 1,2 propanodiona-1-0-acetil oxima (F-2)



La reacción se llevó a cabo en un matraz de 100 c.c., en el que se introdujeron 0,025 moles de 1, fenil-1,2 propanodiona-2-0-oxima disueltos en 40 c.c. de acetona y 0,025 moles de trietilamina.

En un baño de hielo se coloca la disolución a 0 °C, comenzando a gotear lentamente y bajo agitación una disolución de 0,025 moles de cloruro de acetilo en 10 c.c. de acetona, de forma que la temperatura no sobrepase los 5 °C. Al final de la adición se obtuvo un precipitado blanco de clorhidrato de trietilamina que se separa por filtración. Se elimina la acetona de la disolución obteniéndose un líquido de color amarillo.

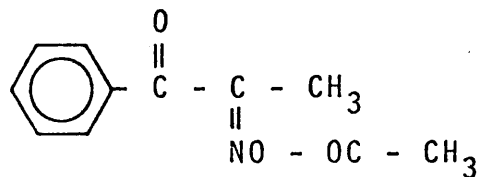
El rendimiento de la reacción fué del 75,6%

Análisis:

Hallado: %C:64,08    %H:5,26    %N:7,06

Teórico: %C:64,37    %H:5,40    %N:6,82

b.3) 1 Fenil 1,2 propanodiona-2-0- propionil oxima (F-3)



La reacción se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito para la obtención de la 1, fenil-1,2 propanodiona-2-0-acetil oxima, utilizando en este caso los siguientes reactivos:

0,025 moles de 1.fenil-1,2 propanodiona-2-0-oxima

0,025 moles de cloruro del ácido propanoico

0,025 moles de trietilamina

50 c.c. de acetona

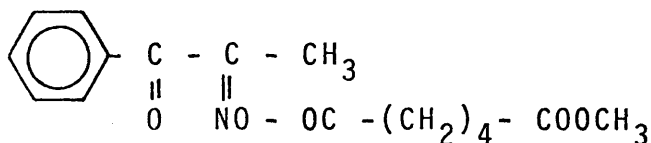
El rendimiento de la reacción fué del 72%

El análisis del producto obtenido dió:

Hallado: %C:65,52    %H:6,06    %N:6,49

Teórico: %C:65,72    %H:5,97    %N:6,38

b.4) Tetrametilen 1(2 carboniloximino-1 fenil-1, oxo propano) 4 - metil carboxilato (F-4)



El método de síntesis seguido es el mismo que en los casos anteriores, utilizando en esta síntesis los siguientes reactivos:

0,025 moles de 1.fenil-1,2 propanodiona-2-0-oxima

0,025 moles del cloruro del monoéster del adípico

50 c.c. de acetona.

Como producto de la reacción se obtiene un líquido de color amarillento, con un rendimiento del 75%. El análisis del producto así obtenido, dió los siguientes resultados:

Hallado: %C:62,55    %H:5,97    %N:4,49

Teórico: %C:62,93    %H:6,27    %N:4,58





Como reactivos se utilizaron:

0,050 moles de 1.fenil-1,2 propanodiona-2-0-oxima

0,025 moles de dicloruro del ácido adípico

0,050 moles de trietilamina

50 c.c. de acetona

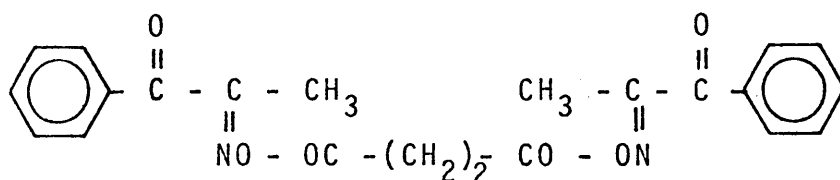
El producto de reacción obtenido siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, es un sólido de color blanco, que cristaliza en metanol, de punto de fusión, 97 °C, y cuyo análisis elemental arrojó los siguientes valores:

Hallado: %C:66,18    %H:5,80    %N:6,48

Teórico: %C:66,04    %H:5,54    %N:6,42

El rendimiento de la reacción fué del 40%

b.7) Dimetilen bis (2 carbonil oximino-1 fenil-1 oxo propano) ---  
(F-7)



La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones que las anteriores, utilizando como productos:

0,025 moles de 1.fenil-1,2 propanodiona-2-0-oximino

0,0125 moles de dicloruro de ácido succínico

0,025 moles de trietilamina

50 c.c. de acetona

El producto obtenido fué un sólido negro, que al cristalizar lo en etanol dió unos cristales de color amarillo-pardo de punto de fusión 126 °C.

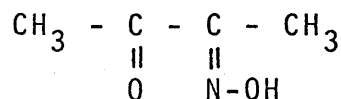
Sus análisis dió:

Hallado: %C: 64,60    %H: 5,03    %N: 6,69

Teórico: %C: 64,69    %H: 4,93    %N: 6,86

El rendimiento de la reacción fué del 25%, confirmandose la estructura del producto obtenido por espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear.

b.8) 2,3 Butanodiona-3-O-oxima (M-1)



La obtención de esta O<sup>aciloxima</sup> se llevó a cabo siguiendo - el siguiente método:

(300c.c.) de metil etil cetona se mezclan con 15 c.c. de ClH concentrado; se comienza a agitar y calentar hasta alcanzar la temperatura de 40 °C. A continuación se añaden lentamente (360 c.c.) - de nitrito de amilo, procurando no sobrepasar nunca la temperatura anterior, utilizando para ello un baño de hielo ya que la reacción es exotérmica.

Terminada la adición, se mantuvo la agitación durante 1/2 hora más.

A continuación se vierte la mezcla en un vaso de precipitados, al que se añade sosa al 33% y 288 grs. de hielo picado. Después de agitarlo durante unas horas, tiene lugar una separación de fases. Para eliminar totalmente el alcohol amílico de la fase orgánica, se lava dos veces con éter.

Para aislar la O-aciloxima, se acidula la disolución acuosa con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  diluido, teniendo la precaución de que la temperatura no sobrepase los  $10^\circ\text{C}$ . Se obtuvo un abundante precipitado de 2,3 butanodiona-3-O-oxima junto con  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  que se filtra y lava con agua fría. A continuación, se funde el precipitado al baño maría obteniéndose al enfriar una capa superior sólida de la O-aciloxima y en la inferior agua, donde cristaliza algo de  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .

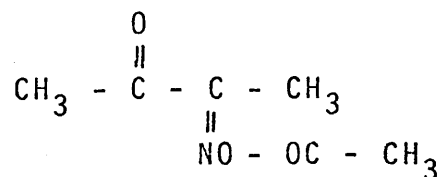
El compuesto se recrystaliza en agua, utilizando carbón activo para su purificación.

Su análisis elemental fué:

Hallado: %C:47,08    %H:6,94    %N:13,42

Teórico: %C:47,51    %H:6,97    %N:13,85

b.9) 2,3 Butanodiona-3-O-acetil oxima (M-2)



El método de obtención de este compuesto es el siguiente:

En un matraz se introdujeron 4,0478 grs. (0,04 moles) de ---

trietilamina y 4,0442 grs. (0,04 moles) de 2,3 butanodiona-3-0-oxima, disueltas en 40 c.c. de acetona. Cuando la disolución estuvo a 0 °C aproximadamente, se comenzó a gotear una disolución de 3,1401 grs. (0,04 moles) de cloruro de acetilo en 10 c.c. de acetona. Como la reacción es exotérmica, con la ayuda de un baño de hielo se procura que la temperatura no pase de los 10 °C.

Según se iba adicionando el cloruro de acetilo, se iba formando un precipitado blanco de clohidrato de trietilamina que más tarde se filtra. A la disolución filtrada, se le elimina el disolvente en el rotavapor, obteniéndose un residuo líquido de color amarillo ambar que se filtra, ya que una pequeña cantidad de clohidrato es soluble en la disolución.

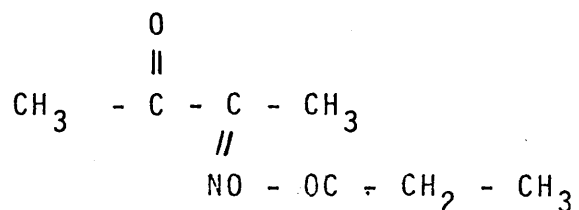
El rendimiento de la reacción fué del 76,5% y al análisis elemental del producto obtenido fué el siguiente:

Hallado:      %C:48,18      %H:6,15      %N:9,12

Teórico:      %C:50,34      %H:6,33      %N:9,78

Su estructura fué confirmada por espectroscopía infrarroja y de resonancia magnética nuclear.

b,10) 2,3 Butanodiona-3-0-propionil oxima (M-3)



Esta síntesis se llevó a cabo siguiendo el procedimiento anterior y utilizando como reactivos:

0,03 moles de 2,3 butanodiona-3-0-oxima

0,03 moles de cloruro de propionilo

0,03 moles de trietilamina

50 cc. de acetona

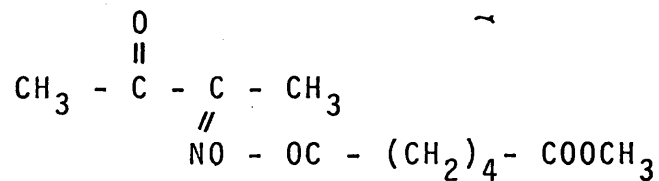
El rendimiento de la reacción fué del 80%.

El líquido obtenido se destila a vacío y a presión de 1 mm de Hg a una temperatura de 68 °C. Su análisis elemental dió los siguientes resultados:

Hallado: %C: 53,24      %H: 7,05      %N: 8,81

Teórico: %C: 53,49      %H: 7,06      %N: 8,91

b,11) Tetrametilen 1 (2 carbonil oximino-1 metil- 1 oxo propano)  
(M-4)

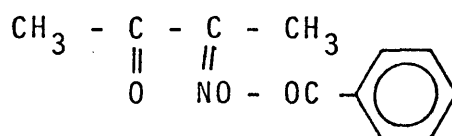


Hecha la reacción en las mismas condiciones y con las mismas cantidades que las tres anteriores excepto que se utilizan 0,03 moles de cloruro del ácido adípico, se obtuvo un líquido de color ligeramente amarillo que destila a 140 °C a la presión de 2 mm de Hg. Realizado su análisis elemental, se obtuyeron los siguientes valores:

Hallado: %C:54,40    %H: 6,98    %N: 5,56

Teórico: %C:54,30    %H: 7,04    %N: 5,75

b,12) 2,3 Butanodiona-3-O-benzoil oxima (M-5)



Siguiendo el procedimiento anterior y utilizando los siguientes reactivos:

0,03 moles de 2,3 butanodiona-3-O-oxima

0,03 moles de cloruro de benzoilo

0,03 moles de trietilamina

50 cc. de acetona

Se obtuvo como producto de reacción un sólido que cristaliza en metanol y cuyo punto de fusión fué 108°C.

Análisis elemental:

Hallado: %C: 64,13    %H: 5,22    %N: 6,97

Teórico: %C: 64,37    %H: 5,40    %N: 6,82

c) Polivinilcetonas

Se han utilizado politer -butilvinilcetona, polifenil-vinilcetona, polietil-vinil-cetona y poliisopropil-vinil-cetona, obtenidas en nuestros laboratorios a partir de los correspondientes monómeros vinil-cetonicos (cuya síntesis se describe en el apartado siguiente) según el procedimiento de polimerización detallado a continuación.

Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en tubos de vidrio Pirex de 20 cm de largo y 2 cm de diámetro. En dichos reactores se carga el disolvente, monómero e iniciador, siendo el volumen de disolvente el mismo que de monómero y como iniciador el 0,1% del volumen total, todos ellos recién purificados.

Con objeto de desgasificar la mezcla, se conectan los reactores, una vez cargados, a una línea de alto vacío, donde son sometidos a dos ciclos de congelación con aire líquido y descongelación con una mezcla metanol-acetona. Para evitar contaminaciones durante la operación, se utilizaron en la línea de alto vacío, -- llaves especiales con asientos y cierres de teflon-vidrio.

Terminada la desgasificación de los tubos, se sueldan a la llama y se sumergen en un baño termostatzado a  $60 \pm 0,01^{\circ}\text{C}$ .

Transcurrido el tiempo deseado, se retiran, se enfrian rápidamente y abren. La masa de reacción se precipita en agua, metanol o éter de petróleo, según la naturaleza del polímero. Los precipitados obtenidos se separan por filtración y se secan a vacío. Son purificados por sucesivas disoluciones y precipitaciones, y a continuación se secan a vacío y a  $45^{\circ}\text{C}$  durante varios días hasta peso constante.



d) Otros Aditivos

d,1) Furoina.- Comercial, suministrada por la firma Fluka A.G. y - purificada por recristalización en metanol.

d,2) Antraquinona.- Comercial, suministrada por Ferosa. Fué utilizada sin previa purificación.

d,3) Bencilo.- Producto comercial suministrado por la casa Carlo - Erba. Para su purificación se recristaliza en etanol y posteriormente es secado a vacío hasta peso constante.

4.1.3) Disolventes.

a).- Benceno.- Se utilizó benceno suministrado por la casa -- Merck con la indicación para análisis. Antes de su utilización se seca sobre sodio hilado y se destila bajo nitrógeno.

b).- Cloroformo.- El cloroformo utilizado, suministrado por - Iberlab, se seca con cloruro cálcico y se destila.

c).- Metanol.- El metanol nos fué suministrado por Scharlau como purísimo.

d).- Eter sulfúrico.- Se secó con sodio hilado.

4.1.4).- Inhibidores.

Los inhibidores utilizados fueron de cuatro tipos.

a).- Inhibidores de radicales.

Como inhibidor de radicales se utilizó el 1,1 difenil-2 picril hidracilo (DPPH) suministrado por Hardtchen.

b).- Quencher del estado triplete.

b.1).- 1,3 ciclooctadieno, suministrado por Fluka A.G.

b.2).- Naftaleno, suministrado por Riser, se purifica por cris  
talización en metanol.

b.3).- Bifenilo, suministrado por Scharlau, fué utilizado sin  
purificación previa.

c).- Quencher del oxígeno en estado singlete.

c.1).- 1,3 ciclohexadieno, de una pureza del 98%, suministrado  
por la casa Merck.

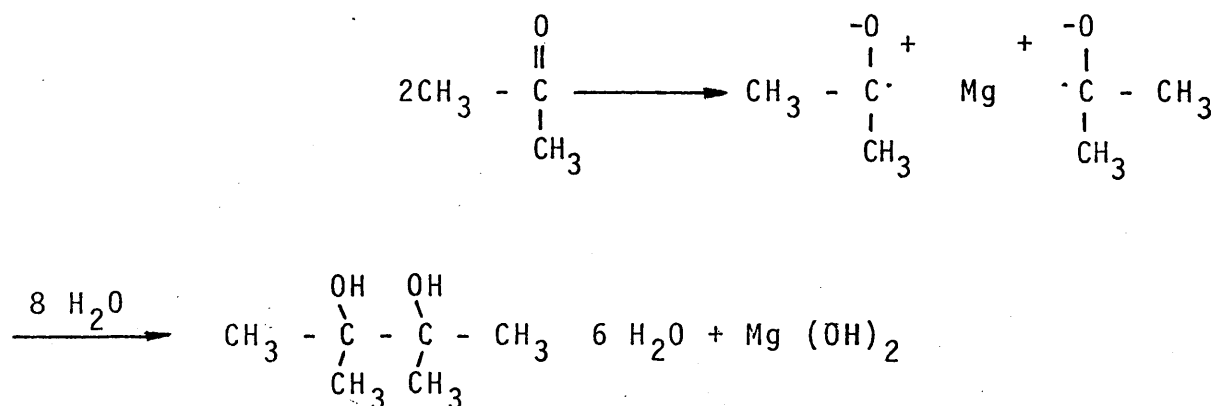
c.2).-  $\beta$  caroteno, comercial, suministrado por la BDH.

d).- Donor de hidrogeno. Isopropanol, comercial, se purifica  
manteniendolo a reflujo durante 3 horas sobre óxido de calcio ---  
(200 g/l). Se destila y seca con hidruro cálcico.

#### 4.1.5.- Monómeros Vinil-cetónicos

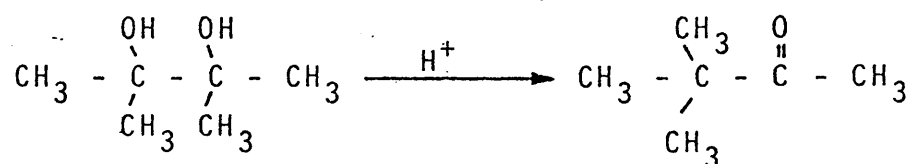
Terbutil-vinil-cetona (TVC).- Se obtuvo a partir de acetona. Se -  
obtiene primero el pinacol que se transforma luego en pinacolona,  
de esta se obtiene la correspondiente sal de Mannich y de esta --  
sal, por una eliminación de Hoffman, se obtiene la terbutil vinil  
cetona, según el procedimiento descrito a continuación:

Primera etapa.- Obtención del pinacol.



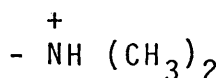
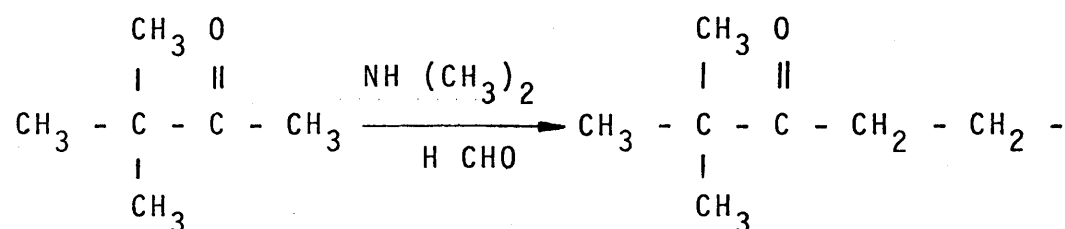
En un reactor provisto de agitación, refrigerante y embudo de bromo, se introdujeron 80 gr de virutas de magnesio y 800 ml. de benceno. Se añade gota a gota una disolución de 90 gr de  $\text{Cl}_2\text{Hg}$  en 500 ml de acetona, tan rápido como permita la capacidad de enfriamiento del refrigerante. Por último se añadieron 250 ml de acetona y 200 ml de benceno. Se calienta en baño de agua hasta desaparición del magnesio. Más tarde, se añadieron 300 ml de agua, manteniéndose la mezcla a ebullición durante una hora, transcurrida la cual se filtra separándose el hidróxido de magnesio formado. Se evaporan los disolventes y la mezcla se recrystaliza en agua obteniéndose un Pinacol hidratado, con rendimiento prácticamente estequiométrico. P.F.  $46^\circ\text{C}$ .

Segunda etapa. Transformación del Pinacol en Pinacolona.



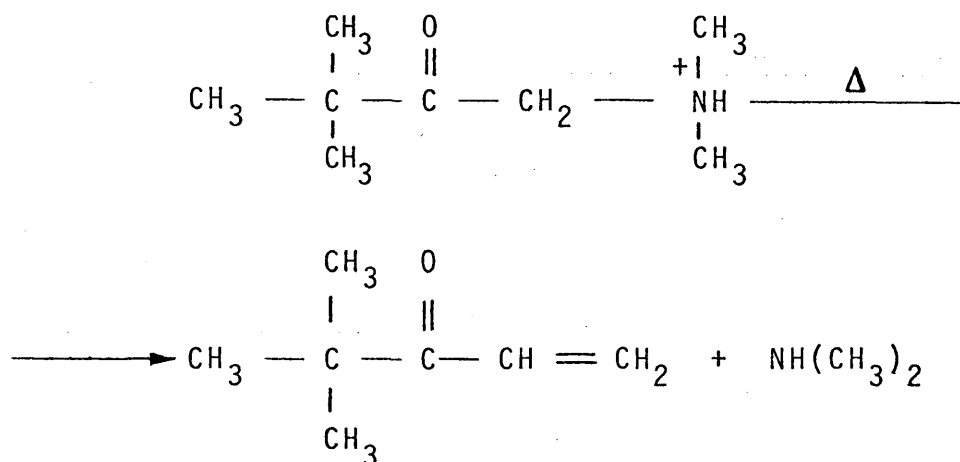
Sobre 495 ml de una disolución acuosa de Pinacol, se añade una disolución de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  diluída al 50%, previamente enfriada. Se destila la mezcla a presión atmosférica. El destilado se decanta en dos capas, encontrándose en la superior la Pinacolona. Separada ésta, se seca con  $\text{SO}_4\text{Na}$  anhidro y se purifica por destilación. P.E.  $106^\circ\text{C}$ .

Tercera etapa.- Obtención de la sal de Mannich de la Pinacolona



En un matraz que lleva agitador y refrigerante, se añaden -- 155 gr de Pinacolona, 147 gr de clorhidrato de dimetil amina, 59 gr. de p-formaldehído, 202 gr de etanol y 1,55 de ácido clorhídrico concentrado. Se calienta la mezcla a ebullición hasta que se forma una disolución homogénea, que al dejar enfriar precipita la sal de Mannich correspondiente, la cual se purifica cristalizándola en etanol. P.F.  $155^\circ\text{C}$ .

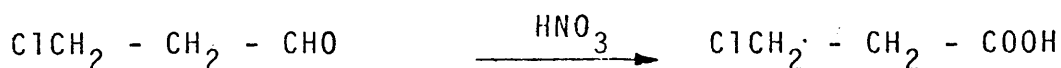
Cuarta etapa.- Eliminación de Hoffman.

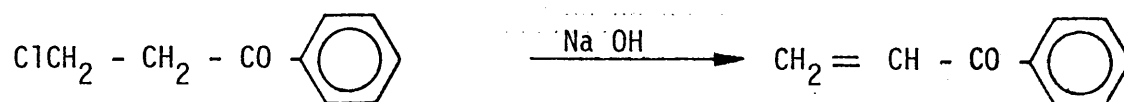
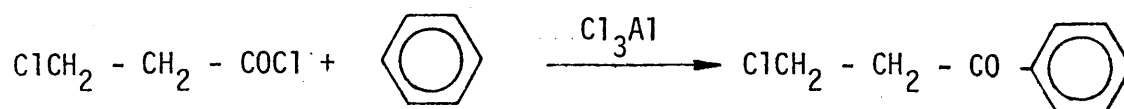


90 gr. de la sal de Mannich previamente obtenida, se disuelven en 90 ml de agua y se destilan a vacío, adicionándose una pequeña cantidad de hidroquinona. En el destilado, salen juntas la vinil-cetona y el agua ( $\sim 95^\circ\text{C}$ ), formándose dos capas, una aceitosa que es la terbutil-vinil-cetona, que se separa por decantación y estabiliza con hidroquinona. Finalmente, se purifica por destilación a vacío. P.E.  $64^\circ\text{C}$  a 100 mm de Hg.

Su estructura se confirmó por IR y RMN.

Fenil-vinil-cetona (F.V.C.). - Se obtuvo a partir de acroleína, siguiendo el método descrito a continuación:





a). El ácido  $\beta$  -cloropropiónico se obtiene a partir de la -- acroleína, previo paso de la misma a  $\beta$  -cloropropionaldehído, siguiendo el procedimiento descrito en (148)

b). El cloruro del ácido  $\beta$  -cloropropiónico, se obtuvo a partir del correspondiente ácido con cloruro de tionilo, siguiendo el procedimiento descrito en (149). Rendimiento 63%.

c). Para el último paso en la obtención de la fenil-vinil-cetona, se partió de; 46 gr del cloruro del ácido  $\beta$  -cloropropiónico; 62 gr de cloruro de aluminio anhidro y 86 ml de sulfuro de -- carbono.

A la mezcla, previamente enfriada, se le añadió bajo agitación 72,5 gr (0,93 moles) de benceno durante alrededor de dos horas, transcurridas las cuales se calienta hasta reflujo durante - otras dos horas mas.

El producto de reacción, se vierte sobre una mezcla de hielo y ácido clorhídrico y a continuación se extrae con éter. El extracto etéreo se agita con una disolución de hidróxido sódico 4N, seguida de sucesivos lavados con agua destilada, secándose finalmen-

te con sulfato sódico anhidro.

Eliminado el éter, el residuo resultante se destila a presión reducida y en atmósfera de nitrógeno, recogiendo la fracción que destila entre 50 y 90°C, para un intervalo de presión de 0,5 a 1,2 mm de Hg. Se redestiló nuevamente hasta desaparición del fuerte color amarillo original, siendo identificada por análisis elemental, IR y RMN como la fenil-cetona.

Debido a su inestabilidad, se le añadió hidroquinona como inhibidor, siendo protegido el matraz de la luz y almacenado a baja temperatura. Antes de su inmediato empleo en las reacciones de polimerización, era nuevamente destilada, comprobándose por cromatografía de gases que la vinil cetona así tratada, se encontraba prácticamente libre de impurezas (99,9%).

El rendimiento con que se obtuvo fué variable de unas operaciones a otras y dependiente de las destilaciones sucesivas de purificación, encontrándose normalmente el mismo entre el 50 y el 60 %, referido al cloruro del ácido  $\beta$  -propiónico de partida.

Etil-vinil-cetona (E.V.C.).- Se partió de monómero suministrado -- por la firma Fluka A.G., con la especificación de purísimo. Antes de su utilización era destilado bajo nitrógeno a presión reducida. P.E. 62°C a 630 mm de Hg.

Isopropil-vinil-cetona (I.V.C.).- Se obtuvo por reacción directa del cloruro del ácido isobutírico con estireno en cloruro de metileno y en presencia de cloruro de aluminio.

El cloruro del ácido isobutírico se sintetizó por reacción - del correspondiente ácido con tricloruro de fósforo, según el siguiente procedimiento: en un matraz de tres bocas provisto de refrigerante de reflujo y agitador, se colocan 250 ml (2,68 moles) de ácido isobutírico. Se añaden gota a gota 93,64 ml (1,072 moles) de tricloruro de fósforo bajo agitación. Se mantiene la mezcla a reflujo durante tres horas, al cabo de las cuales se destila directamente el cloruro de ácido (P.E.  $92^{\circ}\text{C}$ ). El rendimiento obtenido fué del 37%.

El cloruro de ácido obtenido (1 mol), se disuelve en 250 ml de cloruro de metileno y se añade lentamente y bajo agitación, sobre una suspensión de 1,1 moles de cloruro de aluminio en 250 ml de cloruro de metileno, previamente enfriado a  $-50^{\circ}\text{C}$ . A continuación, se pasa a través de la mezcla de reacción etileno a un caudal tal, que la temperatura de reacción no sobrepase los  $-25^{\circ}\text{C}$ .

Una vez que ha cesado la absorción de etileno, se vierte la mezcla de reacción sobre una mezcla de hielo-ácido clorhídrico. Se separa la fase orgánica, se lava con agua destilada y se seca con sulfato sódico anhidro. Se elimina el disolvente por destilación y el residuo se destila a presión reducida, obteniéndose 170 gr



de 2 metil-5 cloro-3pentanona.

El destilado se disuelve en 500 ml de eter seco y se añade un mol de trietilamina. La mezcla se mantiene a reflujo durante 72 horas, precipitando el clorhidrato de trietilamina, que separamos por filtración.

De la solución etérea y previa separación del disolvente, se obtiene un residuo del que se aísla la vinil cetona por destilación fraccionada bajo nitrógeno a presión reducida (P.E. 50°C a 70 mm de Hg).

La vinil cetona así obtenida (rendimiento 55 %), se almacenó con aproximadamente 0,1 % de hidroquinona como inhibidor, en ausencia de luz y a baja temperatura.

Antes de su utilización en las reacciones de polimerización, se somete a una nueva destilación bajo condiciones idénticas a las descritas anteriormente.

## 4.2.- ENSAYOS DE FOTODEGRADACION

### 4.2.1. Disolución

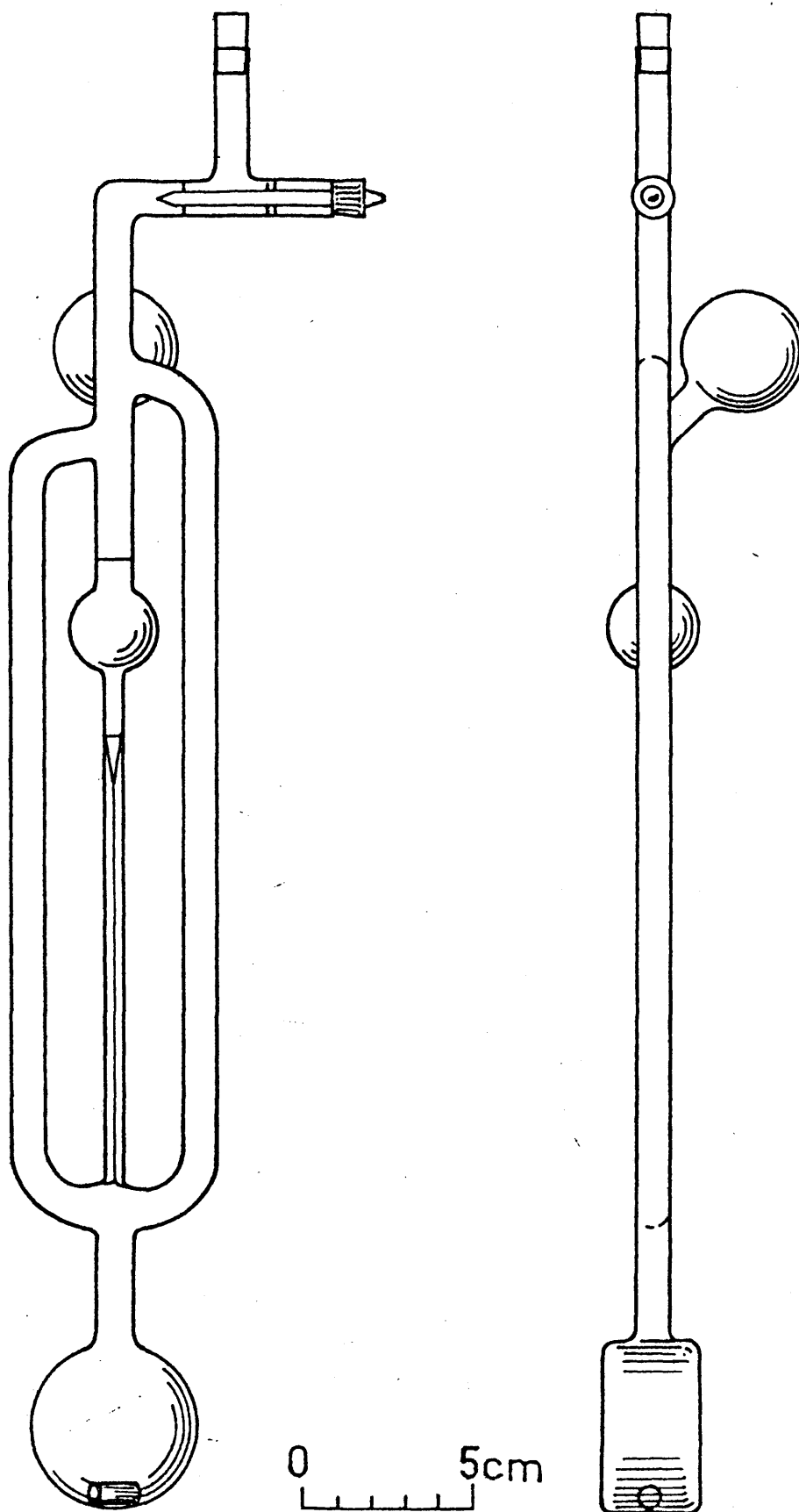
Los ensayos de degradación en solución se llevaron a cabo en benceno y en concentraciones de aproximadamente 8 gr/l. siendo irradiadas en una célula cilíndrica de cuarzo de 5 cm. de diámetro y aproximadamente 50 ml de volúmen, unida a un viscosímetro - Ubbelohde de diseño especial (Fig. 38).

Durante la irradiación la disolución es homogeneizada mediante un agitador recubierto de teflón, contenido en la célula de cuarzo.

La lámpara utilizada en el sistema de irradiación es Osram - HQL de media presión de 250 watios, desprovista de su envolvente y cuya distribución espectral se muestra en la figura 39. La distancia de la lámpara a la superficie de la célula del viscosímetro es de 12,5 cm. El viscosímetro se coloca de forma que el agitador no produzca interferencias al paso de la luz en la disolución. A esta distancia y junto a la célula se coloca un diafragma de 3,3 cm. de diámetro interior.

Las experiencias de irradiación se hicieron a temperatura ambiente ( $21 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ).

Figura 38: Esquema del viscosímetro Ubbelohde modificado.



436 405 391 366 334 313 302 297 280 265 254 m

Figura 39: Distribución espectral de las lámparas Osram HQ2 (250 watt.).

Las viscosidades de las disoluciones fueron medidas a intervalos de tiempo en un baño de agua termostatzado a  $30 \pm 0,05^{\circ}\text{C}$ .

La ecuación de Solomon-Ciuta (150) fué utilizada para convertir las viscosidades en solución single-point en viscosidades intrínsecas. Para el cálculo del peso molecular se utilizó la ecuación viscosimétrica hallada en (151). Las condiciones para las -- que se aplica la ecuación son: en un intervalo de temperatura de  $-30^{\circ}\text{C}$ , utilizando benceno como disolvente. Los valores de  $K$  y  $\alpha$  -- son  $1,060 \times 10^{-4}$  dl/gr. y 0,735 respectivamente.

#### 4.2.2.- Estado sólido

Las experiencias de fotodegradación en estado sólido se llevaron a cabo utilizando films de aproximadamente 0,2 mm. de espesor y un 0,1% en peso del aditivo, obtenidos por evaporación de -- las disoluciones de los mismos en cloroformo. Las películas así -- obtenidas se secan a vacío, siendo protegidas de la luz durante -- al menos unas semanas a  $40^{\circ}\text{C}$ .

Según la naturaleza de la información buscada, se han utilizado los siguientes sistemas de irradiación:

a) Lámparas HQL: siguiendo un sistema idéntico al anteriormente descrito para las experiencias en disolución, en el que la célula es sustituida por el film montado entre dos imanes circulares de 3,3 cm de diámetro interior, con el fin de mantener la película -- fija y en idéntica posición de unas experiencias a otras.

b) Spectrotest: Con el objeto de determinar la "longitud de onda límite" (longitud de onda por debajo de la cual al ser irradiado el polímero se produce una alteración notable de su peso molecular), se llevaron a cabo ensayos de irradiación simultánea a diferentes longitudes de onda. Para ello, se dispuso de un bloque de irradiación cuya estructura se esquematiza en la figura 40 y que básicamente consta de:

- (1) Una lámpara de xenon de baja presión de 900 watios (Original Hanau tipo 001 797).
- (2) Dos turbinas de refrigeración por aire, que mantienen el sistema protegido de sobrecalentamientos.
- (3) Un reflector de aluminio pulido, que rodea a la lámpara y focaliza la radiación emitida por la misma sobre una superficie rectangular de 180 x 25 nm.
- (4 y 5) Juegos de filtros de interferencia rectangulares, colocados sobre cursores, que cubren la superficie a irradiar.
- (6) Un dispositivo de "cubrimiento", de contorno variable según las longitudes de onda seleccionadas y cuyo objeto es el de conseguir una uniformidad de energía sobre toda la superficie irradiada, independientemente de las longitudes de onda seleccionadas. En esencia, se consigue que el número de cuantos de luz que inciden sobre la muestra sea igual para todas las longitudes de onda empleadas.

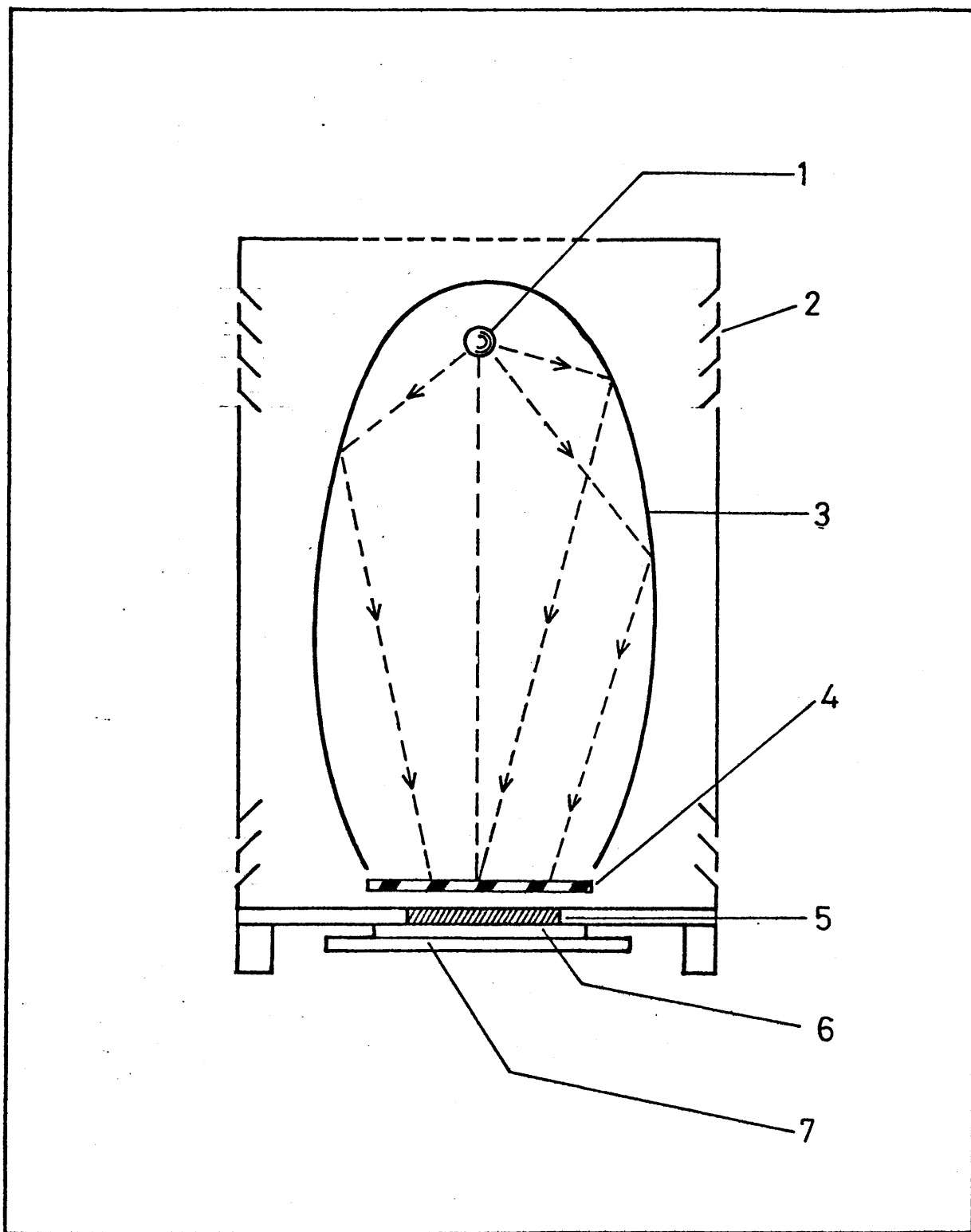


Figura 40: Diseño del bloque de irradiación del Spectrotest.

Las placas de "cubrimiento" estan colocadas debajo de los - filtros y sobre la superficie a irradiar, moviéndose alternativamente y a velocidad constante, de derecha a izquierda con la ayuda de un motor síncrono situado en la parte inferior del bloque de irradiación.

(7) Un portamuestras rectangular (280 x 120 mm), cuya superficie está dividida en seis zonas iguales, centrales y coincidentes -- con la superficie irradiada (1280 x 25 mm). Cada una de las seis zonas centrales de 30 x 25 mm, corresponden a las seis longitu-- des de onda que simultáneamente se pueden ensayar.

El bloque de irradiación dispone igualmente de toda una serie de accesorios, tales como: contador horario del tiempo de --- irradiación, sistema de encendido, lámparas de control, limita-- dor de corriente ... En otro bloque de preconexión se dispuso el resto de los elementos, constituidos básicamente por las fuentes de alimentación de todo el sistema.

Realizada la experiencia, se cortó la película correspon--- diente a cada zona y se hicieron los ensayos de viscosidad según la ecuación (151).

c) Unidad de envejecimiento acelerado. - Para la construcción de esta unidad se han seguido las normas internacionales establecidas a este respecto (152-154).

La lámpara ó quemador utilizado, ha sido una Osram tipo Ultravitalux - GUR 53 de 300 watios. La elección de esta lámpara -



ha venido condicionada por la similitud de la curva de distribución espectral de las radiaciones emitidas (ver Fig. 41), con la curva de distribución espectral de las radiaciones solares. Dicha similitud se logra a base de la emisión conjunta de la descarga combinada de una ampolla de mercurio de alta presión y un filamento incandescente de wolframio. La eliminación de longitudes de onda inferiores a 280 nm. se consigue por medio de un envoltorio filtrante.

La muestra, en forma de film de espesor controlado, se dispone sobre una plataforma giratoria a 18 cm de la superficie de la lámpara y a una velocidad constante de giro de 33 vueltas/minuto. La temperatura de trabajo es de  $35 \pm 0,5$  °C. La distancia ó radio de giro de las muestras es invariablemente de 21,5 cm.

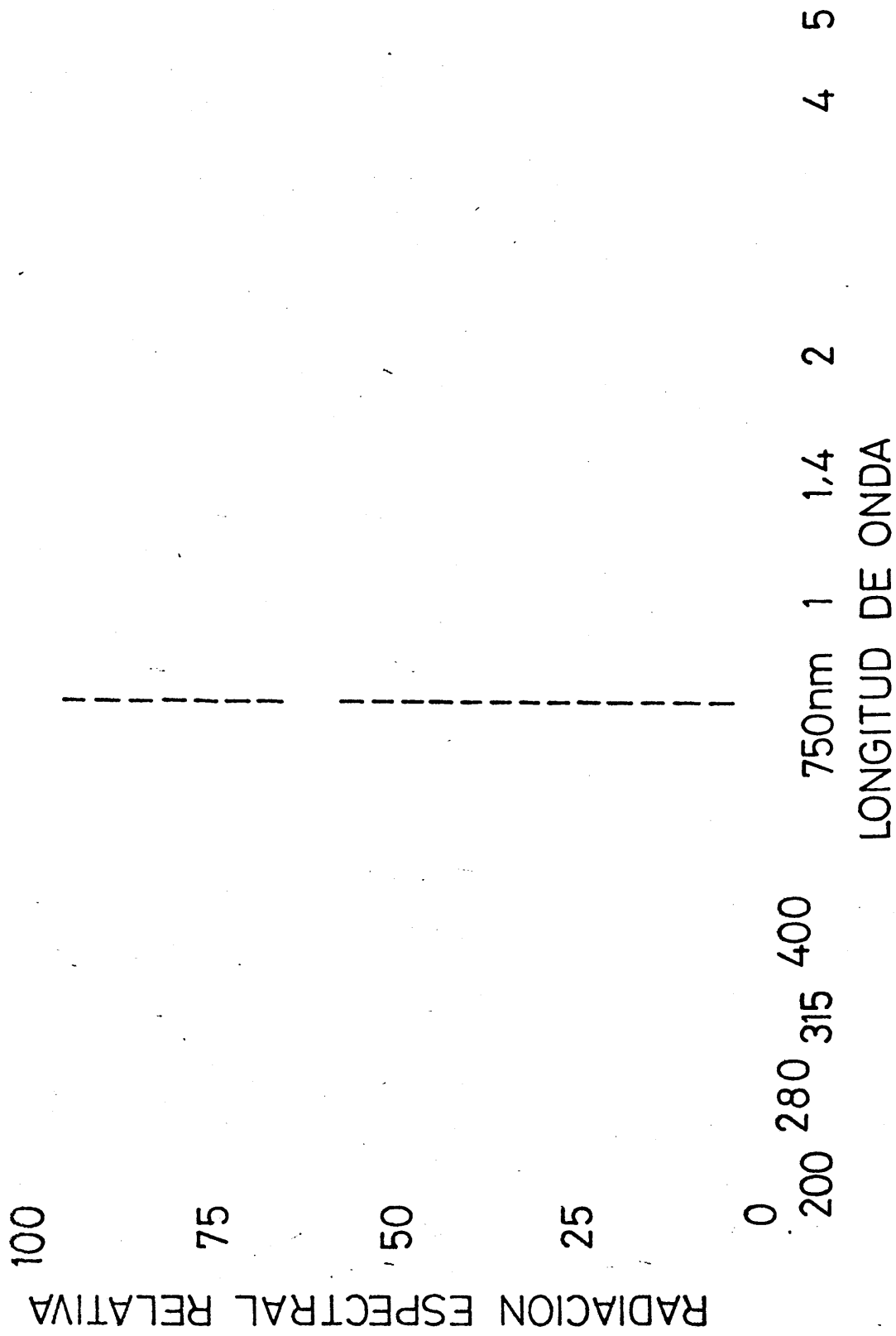


Figura 41: Curva de distribución espectral de la lámpara Osram tipo

Ultravitalux-GUR 53 de 300 watios.

#### 4.3.- TECNICAS Y METODOS ANALITICOS

Tanto la elucidación estructural de los compuestos sintetizados como sus variaciones con el tiempo de irradiación, se han llevado a cabo con la ayuda de las técnicas analíticas descritas a continuación:

##### 4.3.1.- Espectroscopia Infrarroja

Según el tipo de muestra, se han registrado espectros en pastilla de BrK y en película en un Espectrofotómetro de red y de doble haz, Perkin-Elmer Modelo 457.

##### 4.3.2.- Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de las muestras en estudio se han registrado utilizando como disolvente cloroformo deuterado y como referencia interna los protones metilénicos del tetrametil silano (T.M.S.)

El aparato empleado fué un Perkin-Elmer Modelo R-12 de 60 Mc y la temperatura de registro ha sido invariablemente de 30 °C.

##### 4.3.3.- Microanálisis Elemental

Se utilizó un microanalizador CHNO, Modelo 240, Perkin-Elmer.

##### 4.3.4.- Espectroscopia Ultravioleta

Los espectros se registraron en un Espectrofotómetro UV-VIS, VARIAN, Modelo 635, y como disolventes se utilizaron benceno y metanol.

#### 4.3.5.- Cromatografía por permeación de geles

Se utilizó un cromatografo G.P.C. Waters, Modelo 200, para evaluar las variaciones en la distribución de pesos moleculares en los polímeros irradiados.

Las columnas empleadas han sido de Styrogel de tamaño de poro de 37-75. Los cromatogramas se hicieron a partir de disoluciones en THF con una concentración de muestras de 2 grs/l. Los tiempos de inyección fueron de 2x60 segundos y la temperatura de trabajo de 25 °C.

Las muestras fueron filtradas previamente a través de un filtro presuavizado de amianto-celulosa, con el fin de separar los microgeles no disueltos que pudieran existir en la disolución de polímero. La columna fué calibrada cuidadosamente con muestras de poliestireno con una estrecha distribución de pesos moleculares.- Estas muestras de poliestireno nos fueron suministradas por la casa Water Associates. A partir de los cromatogramas de estas muestras, es fácilmente obtenible la curva de calibrado, por representación gráfica de los logaritmos de los picos obtenidos frente al volúmen de elución. (figura 42)

4.3.6.- Osmometría. - En la determinación directa de pesos moleculares fué utilizado un Osmometro de membrana Hewlett Packard, Modelo 501. Como disolvente se empleó tolueno y acetato de etilo, - siendo siempre la temperatura de trabajo de 25 °C.

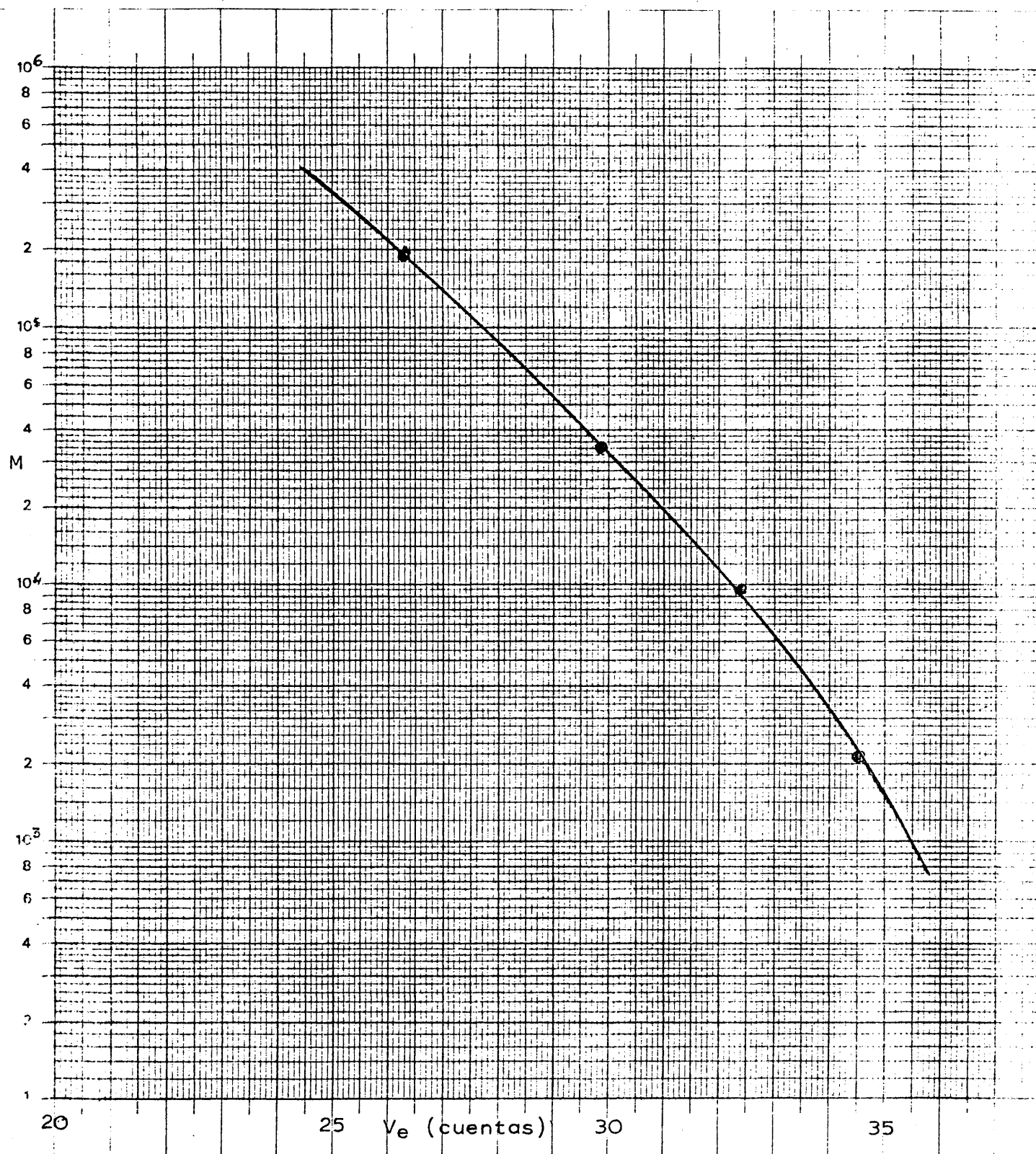


Figura 42: Curvas de calibrado del G.P.C. con poliestireno monodisperso

#### 4.4.- RECOPILACION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este apartado hemos reunido todas las tablas anteriormente citadas con el fin de no restar continuidad al texto. Aunque parte de estas series de valores han sido empleadas en las representaciones gráficas, consideramos necesaria su inclusión ya que en las mismas se recogen valores experimentales adicionales y complementarios.

TABLA II

FOTODEGRADACION DE POLIESTIRENO EN DISOLUCION DE BENCENO A  
DIFERENTES CONCENTRACIONES DE BENZOINA.

II.1)- Concentración de Benzoina = 0

Tiempo de irradiación (HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	87,26	165.351	0,00
1	86,51	163.695	0,97
2	85,70	161.854	2,16
3	84,89	160.177	3,23
4	84,15	158.526	4,27
5	83,30	156.894	5,39
6	83,02	155.259	6,50
7	81,69	153.686	7,59
8	80,89	151.809	8,92
9	80,09	149.651	10,45

Concentración de poliestireno = 0,8 grs/dl.

(Continuación)

II,2)-Concentración de Benzoina =  $10^{-4}$ M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a Benzoina = 768:1

Tiempo de irradiación (HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	86,50	163.695	0,00
1	85,48	161.420	1,39
1 1/2	85,00	160.386	2,04
2	84,43	159.146	2,84
2 1/2	84,06	158.319	3,37
7	78,02	145.121	12,77
22 h 37	67,83	123.011	33,04
25 h 37	66,23	119.554	36,89

II,3)-Concentración de Benzoina =  $2 \times 10^{-4}$ M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a Benzoina = 768:2

Tiempo de irradiación (HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	87,12	165.032	0,00
1/2	85,30	161.039	2,47
1	84,43	159.140	3,70



(Continuación)

II,4)-Concentración de Benzoina =  $3 \times 10^{-4}$  M.

-Relacion Molar de Unidades de Estireno a Benzoina = 768:3

Tiempo de irradiación (HORAS)	$n_{sp/c} \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	86,41	163.488	0,00
1/2	83,11	156.253	4,50
1	81,60	152.951	6,80
1 1/2	80,37	150.270	8,70
2	79,52	148.415	10,10
2 1/2	78,96	147.180	11,00
3	78,20	145.533	12,30
7	72,54	133.218	22,60
11	69,24	126.067	29,60
15	66,03	119.148	37,20
19	63,77	114.283	43,00
23 1/2	62,12	110.848	47,40
27 1/2	60,66	107.622	51,90

II,5)-Concentración de Benzoina =  $10^{-3}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a Benzoina = 768:10

Tiempo de irradiación (HORAS)	$n_{sp/c} \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	87,73	166.363	0,00
1/2	84,00	158.190	5,17
1	82,78	155.533	6,96

(Continuación)

II,6)-Concentración de Benzoina =  $3 \times 10^{-3} \text{M}$ .

-Relación Molar de Unidades de Estireno a Benzoina = 768:30

Tiempo de irradiación (HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	86,50	176.219	0,00
1/2	82,47	167.352	5,29
1 1/2	79,74	161.377	9,19
2	78,73	159.166	10,71
2 1/2	77,42	156.293	12,75
4	74,29	149.454	17,90
5 1/2	71,57	143.511	22,78
7	69,55	139.117	26,66
9	67,23	134.074	31,42

II,7)-Concentración de Benzoina =  $2,5 \times 10^{-2} \text{M}$ .

-Relación Molar de Unidades de Estireno a Benzoina = 768:250

Tiempo de irradiación (HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	89,72	170.741	0,00
1/2	86,17	162.940	4,79
1 1/2	85,73	161.990	5,40
2 1/2	81,31	152.310	12,11

TABLA III

VELOCIDAD INICIAL DE FOTODEGRADACION DE POLIESTIRENO EN DISOLUCION;  
SENSIBILIZADA CON BENZOINA A DISTINTAS CONCENTRACIONES DE LA MISMA

Concentración (moles/l)	Método gráfico (S/min) $\times 10^3$	Aproximación polinómica mínimos cuadrados (S/min) $\times 10^3$
$2,5 \times 10^{-2}$	1,97	1,85
$3 \times 10^{-3}$	2,17	2,45
$10^{-3}$	2,35	2,72
$3 \times 10^{-4}$	1,95	1,89
$2 \times 10^{-4}$	0,95	1,02
$10^{-4}$	0,23	0,23

TABLA IV

INFLUENCIA SOBRE LA FOTODEGRADACION DE POLIESTIRENO SENSIBILIZADO POR BENZOINA DE DIFERENTES INHIBIDORES DE ESTADO TRIPLETE.

IV,1)-Concentración de Benzoina =  $3 \times 10^{-4} M$

-Relación Molar de Unidades de Estireno a Benzoina y a 1,3 ciclooctadieno = 768:3:6.

Tiempo de irradiación (HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	89,19	169.551	0,00
1/2	88,51	168.095	0,87
1	88,13	167.262	1,38
2	87,57	166.014	2,14
5	85,67	161.857	4,77

IV,2)-Concentración de Benzoina =  $3 \times 10^{-4} M$ .

-Relación Molar de Unidades de Estireno a Benzoina y a Bifenilo = 768:3:6

Tiempo de irradiación (HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	90,60	172.674	0,00
1/2	88,99	169.135	2,09
1 1/2	86,71	164.143	5,20
4 1/2	80,27	150.033	15,09

(Continuación)

IV,3)-Concentración de Benzoina =  $3 \times 10^{-4}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a Benzoina y a Naftaleno =  
768:1:1

Tiempo de irradiación (HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	87,08	164.937	0,00
1/2	86,32	163.282	0,97
1	85,94	162.454	1,46
2	85,00	160.386	2,77
4	82,83	155.634	5,94
7	79,43	148.209	11,24

TABLA Y

INFLUENCIA SOBRE LA FOTODEGRADACION DE POLIESTIRENO\* SENSIBILIZADO CON  
BENZOINA DE DIFERENTES INHIBIDORES DE ESTADO SINGLENTE

V,1)-Concentración de Benzoína =  $3 \times 10^{-4}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a Benzoína y  $\beta$  caroteno =  
 768:3:6.

Tiempo de irradiación (HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	90,31	172.050	0,00
1/2	90,13	171.633	0,26
2	89,08	169.343	1,60
4	86,90	164.559	4,60
9	81,88	153.555	12,10

V,2)-Concentración de Benzoína =  $3 \times 10^{-4}$  M.

-Relacion Molar de Unidades de Estireno a Benzoína y a 1,3 ciclohexa-  
 dieno = 768:3:3.

Tiempo de irradiación (HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	91,91	175.554	0,00
1/2	90,90	173.336	1,27
1	89,79	170.897	2,72
1 1/2	88,88	168.903	3,93
2	88,28	167.574	4,76
3	86,36	163.368	7,47
5	82,83	155.631	12,81
7	79,80	149.014	17,81
9	77,08	143.071	22,70

TABLA VI

INFLUENCIA SOBRE LA FOTODEGRADACION DE POLIESTIRENO SENSIBILIZADO CON BENZOINA DEL INHIBIDOR DE RADICALES.

VI,1)-Concentración de Benzoína =  $10^{-4}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a Benzoína y 1,2 D.P.P.H. =  
=768:1:1

Tiempo de irradiación (HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	87,74	166.386	0,00
1/2	87,37	165.558	0,48
1	87,08	164.937	0,83
2	86,42	163.488	1,73
4	85,09	160.593	3,58
7 1/2	83,40	156.873	6,02
11 1/2	80,66	150.888	10,25
15 1/2	78,77	146.768	13,34

VI,2)-Concentración de Benzoína =  $3 \times 10^{-3}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a Benzoína y D.P.P.H.=768:30:30.

Tiempo de irradiación (HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	85,99	162.560	0,00
1/2	85,99	162.560	0,00
1	85,82	162.180	0,23
1 1/2	85,73	161.990	0,34
2	85,56	161.610	0,59
4	85,47	161.420	0,71
6	84,52	159.330	2,03

TABLA VII

INFLUENCIA SOBRE LA FOTODEGRADACION DE POLIESTIRENO SENSIBILIZADO CON BENZOINA DEL DONOR DE HIDROGENO.

-Concentración de Benzoina =  $3 \times 10^{-4}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a Benzoina e Isopropanol =  $768:3:2,6 \times 10^4$

Tiempo de irradiación (HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	73,24	134.611	0,00
1/2	72,37	132.830	1,35
1	71,90	132.026	1,95
2	71,16	130.218	3,37
3	70,14	128.012	5,15
5	69,03	125.607	7,15
7	67,92	123.206	9,25
12	65,79	118.614	13,48

Concentración de poliestireno = 0,8 grs/dl.



TABLA VIII

## FOTODEGRADACION DE POLIESTIRENO EN DISOLUCION DE BENCENO CON DIFERENTES

## DERIVADOS DE BENZOINA.

VIII,1)-Concentración de Benzoina Metil Eter =  $3 \times 10^{-4}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a Benzoina Metil Eter=768:3

Tiempo de irradiación (HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	88,40	167.836	0,00
1/2	86,58	164.730	1,90
1	86,23	163.075	2,87
2	84,81	159.972	4,90
3	83,49	157.079	6,83
6	79,43	148.209	13,24
12	72,92	134.037	25,36

VIII,2)-Concentración de Metil Benzoina =  $3 \times 10^{-4}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a Metil Benzoina=768:3.

Tiempo de irradiación (HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	92,62	177.107	0,00
10'	92,01	175.776	0,75
20'	91,61	174.886	1,26
1/2	90,90	173.336	2,16
1	89,49	170.232	4,04
1 1/2	88,38	167.795	5,55
2	87,17	165.138	7,23
3	84,95	160.271	10,50
4	83,13	156.293	13,31
5	81,11	151.879	16,60
6	79,60	148.573	19,19
8	76,88	142.631	24,17

TABLA X

## FOTODEGRADACION DE POLIESTIRENO EN DISOLUCION DE BENCENO PARA DISTINTAS

O'ACILOXIMASX,1)-Concentración de F-1 =  $3 \times 10^{-3} \text{M}$ .

-Relación Molar de Unidades de Estireno a F-1 = 768 : 30

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{SP}/C \times 10^2$	MV	$S \times 10^2$
0	93,12	178.216	0,00
1/2	92,21	176.219	1,13
1	91,40	174.445	2,15
1 1/2	90,19	171.784	3,74
2	88,88	168.903	5,50
3	86,66	164.031	8,64
4	84,54	159.387	11,81
5	82,22	154.306	15,48
6	81,62	152.982	16,49
8	79,60	148.573	19,93

X,2)-Concentración de F-5 =  $3 \times 10^{-3} \text{M}$ .

-Relación Molar de Unidades de Estireno a F-5 = 768 : 30

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{SP}/C \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	90,10	171.570	0,00
1/2	85,97	162.512	5,56
1 1/2	84,16	158.555	8,21
3	81,67	153.098	12,07
5	78,83	146.900	16,79
8	76,08	140.903	21,77

(Continuación)

X,3)-Concentración de F-2 =  $3 \times 10^{-3}$  M.

-Relación de Unidades de Estireno a F-2 = 768 : 30

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{SP}/C \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	89,18	169.551	0,00
1/2	81,60	152.938	10,87
1 1/2	75,15	138.876	22,09
4	68,14	123.677	37,11
6	65,30	117.552	44,23
9	61,13	108.616	56,10

X,4)-Concentración de F-3 =  $3 \times 10^{-3}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a F-3 = 768 : 30

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{SP}/C \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	90,50	172.466	0,00
1/2	85,58	161.649	6,69
1 1/2	81,69	153.141	12,61
3 1/2	77,24	143.416	20,25
5 1/2	74,30	137.021	25,87
8 1/2	70,60	129.003	33,69

(Continuación)

X,5)-Concentración de F-4 =  $3 \times 10^{-3}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a F-4 = 768:30

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{SP}/Cx10^2$	Mv	$Sx10^2$
0	90,27	171.948	0,00
1/2	86,66	164.020	4,82
1 1/2	83,39	156.861	9,61
2 1/2	80,98	151.594	13,41
4 1/2	77,37	143.713	19,63
8 h 20'	71,87	131.750	30,52

X,6)-Concentración de F-6=  $3 \times 10^{-3}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a F-6 = 768: 30

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{SP}/Cx10^2$	Mv	$Sx10^2$
0	90,27	171.948	0,00
1/2	86,31	163.266	5,32
1 1/2	84,68	159.685	7,67
3	81,59	152.910	12,45
5	78,83	146.900	17,04
8	76,17	141.001	21,85

TABLA XI

## FOTODEGRADACION DE POLIESTIRENO EN DISOLUCION DE BENCENO PARA DISTINTAS

O'ACILOXIMAS

XI,1)-Concentración de M-1 =  $3 \times 10^{-3}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a M-1 = 768 : 30

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{SP}/Cx10^2$	Mv	$Sx10^2$
0	92,01	175.726	0,00
1/4	92,01	175.726	0,00
1/2	91,20	174.001	1,01
1	90,09	171.562	2,51
1 1/2	89,49	170.232	3,26
2	89,08	169.346	3,79
3	88,38	167.795	4,76
4	86,76	164.253	7,01
5	85,25	160.934	9,21
6	84,34	158.945	10,58
8	84,14	158.503	10,90

XI,2)-Concentración de M-2 =  $3 \times 10^{-3}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a M-2=768:30

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{SP}/Cx10^2$	Mv	$Sx10^2$
0	90,41	172.258	0,00
1/2	83,11	156.252	10,24
1 1/2	73,73	135.786	26,86
2 1/2	69,56	126.748	35,90
4 1/2	65,58	118.163	45,78
8 1/2	60,46	107.200	60,66

(Continuación)

XI,3)-Concentración de M-3=  $3 \times 10^{-3}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a M-2 =768:30

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{SP}/C \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	90,70	172.892	0,00
1	80,30	150.091	15,18
2	74,62	137.724	25,52
4	67,92	123.196	40,32
6	64,99	116.902	47,87
8	62,41	111.370	55,22

XI,4)-Concentración de M-4 =  $3 \times 10^{-3}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a M-4 = 768:30

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{SP}/C \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	90,01	171.381	0,00
1/2	85,20	160.816	6,56
1 1/2	77,80	144.650	18,47
2 1/2	73,07	134.362	27,54
5 1/2	65,85	118.750	44,31
8	62,16	110.818	54,64

(Continuación)

XI-5)-Concentración de M-5 =  $3 \times 10^{-3}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a M-5 = 768: 30

Tiempo de irradiación	$\eta_{SP}/C \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	90,18	171.759	0,00
1/2	84,59	159.479	7,68
1 1/2	81,07	151.782	13,15
2 1/2	78,32	145.775	17,81
4 1/2	74,62	137.724	24,70
6 1/2	71,70	131.378	30,72
8 1/2	69,38	126.353	35,94

TABLA XIII

INFLUENCIA SOBRE LA FOTODEGRADACION DE POLIESTIRENO SENSIBILIZADA CON  
EL 2,3 BUTANODIONA-3-O-ACETIL OXIMA DE DIFERENTES INHIBIDORES DE ESTADO TRIPLETE

XIII,1)-Concentración de M-2 =  $3 \times 10^{-3}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a M-2 y 1,3 ciclooctadieno =  
 = 768 : 30 : 30

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{SP}/C \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	90,01	171.381	0,00
1/2	85,28	161.004	6,44
1 1/2	79,95	149.340	14,76
4	75,65	139.968	22,43
6	73,50	135.295	26,68
8	71,61	131.191	30,64
11	68,78	125.052	37,05

XIII,2)-Concentración de M-2 =  $3 \times 10^{-3}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a M-2 y Naftaleno = 768:30 : 30

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{SP}/C \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	90,01	171.381	0,00
1/2	82,36	154.603	10,84
1 1/2	73,50	135.295	26,68
3	68,52	124.495	37,65
3 h 45	67,23	121.713	40,80
6 h 10	64,65	116.163	47,55
8	62,84	112.291	52,60

Concentración de poliestireno = 0,8 grs/dl



(Continuación)

XIII,3)-Concentración de M-2 =  $3 \times 10^{-3}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a M-2 y Bifenilo=768:30:30

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{SP}/C \times 10^2$	My	$S \times 10^2$
0	90,61	172.703	0,00
1/2	80,38	150.279	14,92
1 1/2	69,64	126.911	36,06
2	65,77	118.565	45,66
5	60,70	107.695	60,37
8	58,53	103.118	67,47

TABLA XIV

INFLUENCIA SOBRE LA FOTODEGRADACION DE POLIESTIRENO\* ... SENSIBILIZADA CON  
2,3 BUTANODIONA-3-O ACETIL OXIMA DE DIFERENTES INHIBIDORES DE OXIGENO SINGLETE

XIV,1)-Concentración de M-2 =  $3 \times 10^{-3} \text{M}$ .

-Relación Molar de Unidades de Poliestireno a M-2 y 1,3 ciclohexadieno  
 = 768:30:30.

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{sp/c} \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	91,73	175.160	0,00
1/2	89,67	170.625	2,67
1 1/2	84,77	159.873	9,57
2 1/2	80,81	151.219	15,85
4 1/2	75,14	138.845	26,16
6 1/2	71,61	131.191	33,53
8 1/2	69,29	126.167	38,84

XIV,2)-Concentración de M-2 =  $3 \times 10^{-3} \text{M}$ .

-Relación Molar de Unidades de Poliestireno a M-2 y  $\beta$  caroteno =  
 768:30:15

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{sp/c} \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	91,90	175.538	0,00
1/2	91,30	174.215	0,76
1 1/2	90,70	172.892	1,55
3	89,92	171.192	2,55
5	88,21	167.416	4,86
8 1/2	85,20	160.816	9,16

\*Concentración de Poliestireno = 0,8 grs/dl.

TABLA XV

INFLUENCIA SOBRE LA FOTODEGRADACION DE POLIESTIRENO SENSIBILIZADO CON 2,3  
BUTANODIONA-3-O ACETIL OXIMA DEL INHIBIDOR DE RADICALES

-Concentración de M-2 =  $3 \times 10^{-3} M$ .

-Relación Molar de Unidades de Poliestireno a M-2 y DPPH = 768:30:30

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	84,16	158.555	0,00
1/2	83,65	157.425	0,72
2 h 40	82,10	154.038	2,93
4 h 40	81,24	152.158	4,21
7	79,52	148.402	6,84
8	79,09	147.462	7,54

TABLA XVI

INFLUENCIA SOBRE LA FOTODEGRADACION DE POLIESTIRENO SENSIBILIZADO CON 2,3  
BUTANODIONA-3-O ACETIL OXIMA DEL DONOR DE HIDROGENO

-Concentración de M-2 =  $3 \times 10^{-3} M$

-Relación Molar de Unidades de Poliestireno a M-2 e Isopropanol = 768:30:30.

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	90,70	172.892	0,00
1/2	80,55	150.655	14,74
1 1/2	71,27	130.446	32,52
3	66,54	120.231	43,79
5	62,50	111.554	54,98
8	58,80	103.666	66,77

TABLA XVIII

FOTODEGRADACION DE POLIESTIRENO EN DISOLUCION DE BENCENO\* CON DIFERENTES  
POLIVINILCETONAS.

XVIII,1)-Concentración de Terbutilvinilcetona (TVC) =  $3 \times 10^{-3}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a TVC = 768:30.

Tiempo de irradiación (HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	88,09	167.596	0,00
10'	87,18	165.593	1,22
20'	84,66	160.033	4,73
40'	81,73	153.595	9,11
80'	79,00	147.613	13,53
2 h 40'	76,37	141.865	18,13
6	73,14	134.810	24,32
10 h 16'	70,51	129.095	29,83
13 h 36'	68,29	124.274	34,87

XVIII,2)-Concentración de Isopropilvinilcetona (IVC) =  $3 \times 10^{-3}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a IVC:768:30.

Tiempo de irradiación (HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	89,61	170.937	0,00
10	87,28	165.815	3,10
1/2	86,07	163.145	4,78
70	84,26	159.144	7,42
2 h 10	82,54	155.370	10,01
4 h 10	79,61	148.941	14,76
8 h 10	75,87	140.761	21,45
12	73,34	135.250	26,38
18	70,01	127.998	33,56

(Continuación)

XVIII,3)-Concentración de Fenilvinilcetona (FVC) =  $3 \times 10^{-3}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a FVC=768:30.

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	91,28	174.170	0,00
15	89,11	169.408	2,81
30	88,51	168.076	3,63
1	87,38	165.602	5,17
2	86,00	162.560	7,14
3	84,78	159.900	8,92
4	83,22	156.482	11,31
6	80,79	151.173	15,20
8	78,62	146.440	18,93
10	76,63	142.093	22,58
12	75,16	138.886	25,41

XVIII,4)-Concentración de Etilvinilcetona (EVC) =  $4 \times 10^{-3}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a EVC = 768:40.

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	94,71	182.196	0,00
1/2	87,96	167.313	8,89
1 1/2	85,00	160.789	13,33
4 1/2	79,48	148.673	22,55
6 1/2	76,21	141.518	28,74
8 1/2	73,46	135.498	34,47
11 1/2	70,39	128.829	41,42

INFLUENCIA EN LA FOTODEGRADACION DE POLIESTIRENO\* SENSIBILIZADO CON TVC  
DE LOS INHIBIDORES DE ESTADO SINGLETE

XIX,1)-Concentración de TVC =  $3 \times 10^{-3}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a TVC y 1,3 ciclohexadieno=  
 = 768:30:30.

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	94,09	180.841	0,00
1/2	92,26	176.779	2,30
1 1/2	91,03	174.073	3,88
2 1/2	90,11	172.044	5,11
4 1/2	88,17	167.763	7,79
6 1/2	86,74	164.612	9,85
8 1/2	85,41	161.688	11,84

XIX,2)-Concentración de TVC =  $3 \times 10^{-3}$  M.

-Relación Molar de Unidades de Estireno a TVC  $\beta$  caroteno = 768:30:15

Tiempo de irradiación(HORAS)	$\eta_{sp}/c \times 10^2$	Mv	$S \times 10^2$
0	94,30	181.293	0,00
1/2	93,28	179.035	1,28
1 1/2	91,64	175.426	3,35
2 1/2	90,31	172.495	5,10
4	89,19	170.016	6,65
6 1/2	87,56	166.413	8,95
8 1/2	86,33	163.712	10,74

\*Concentración de Poliestireno = 0,8 grs/dl.

TABLA XX

FOTODEGRADACION DE FILMES DE POLIESTIRENO-ISOPROPILVINILCETONA EN FUNCION DEL TIEMPO DE IRRADIACION

-Unidad de Irradiación = Ceast.

Muestra	Tiempo de irradiación(HORAS)	$[\eta]$	Mv	S
Poliestireno	0	0,8104	192.097	0,00
Nº 1	24	0,7076	159.724	0,9285
Nº 2	65	0,5001	99.607	0,9817
Nº 3	89	0,4902	77.814	1,4686

TABLA XXI

FOTODEGRADACION DE FILMES DE POLIESTIRENO-ISOPROPILVINILCETONA EN FUNCION DE LA LONGITUD DE ONDA

-Unidad de Irradiación = Spectrotest - Hanau

-Horas de Irradiación = 69

Muestra	$\lambda$ [nm]	$\epsilon$	Mv	S
Poliestireno	—	—	192.097	0,00
Nº 1	294	3,31	106.443	0,8047
Nº 2	310	1,73	122.980	0,562
Nº 3	324	0,37	146.995	0,3068
Nº 4	335	0,163	166.363	0,1547
Nº 5	350	0,0814	169.599	0,1327
Nº 6	365	—	182.710	0,0514

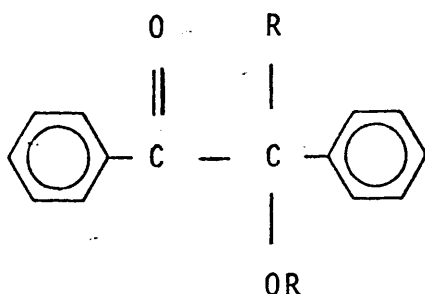
## 5.- CONCLUSIONES



1<sup>a</sup>.- La incorporación al poliestireno de aditivos del tipo benzoina y derivados, O-aciloximas y homopolivinilcetonas, convierten a dicho polímero en Fotodegradable, entendiéndose por tal a todo polímero que al ser expuesto a las radiaciones ultravioleta solares directas o artificiales, sufre un rápido proceso de degradación hasta la pérdida total de sus propiedades mecánicas.

2<sup>a</sup>.- Tanto en disolución como en el estado sólido, los compuestos anteriormente señalados son compatibles con el poliestireno dentro de un amplio margen de concentraciones, pudiendo ser incorporados al mismo siguiendo los métodos convencionales.

3<sup>a</sup>.- Los derivados benzofínicos, de fórmula general:



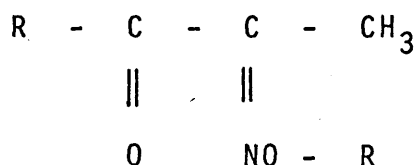
actúan combinadamente como Fotoiniciadores y Fotosensibilizadores en la degradación del poliestireno:

- a) Como Fotoiniciadores, dando lugar bajo irradiación a radicales libres, que por abstracción de hidrógeno de la cadena de polímero, crean a su vez centros radicales, a partir de los cuales y en presencia de aire, tienen lugar fragmentaciones en la cadena principal siguiendo la secuencia típica de todo proceso de degradación fotooxidativa.
- b) Como Fotosensibilizadores, transfiriendo su energía de excitación al polímero, el cual, a partir de su estado excitado, conduce a fragmentaciones de enlaces a la cadena principal y en los sustituyentes laterales.

4ª.- La velocidad de fotodegradación del poliestireno con benzoina derivados como aditivos, depende de:

- a) La concentración de aditivo, manteniéndose la misma directamente proporcional a dicha concentración hasta valores del orden del  $3 \times 10^{-3}$  M, manteniéndose constante la velocidad para valores superiores de concentración.
- b) el tipo de sustitución del correspondiente derivado, habiéndose encontrado que, si bien las velocidades de iniciación son del mismo orden, las velocidades de propagación para los  $\alpha$ -alquil-derivados son del orden del sesenta por ciento superior a las de los correspondientes alquil-éteres. Estas diferencias son asignables a las existentes entre sus características de absorción de luz y sus energías en el estado excitado.

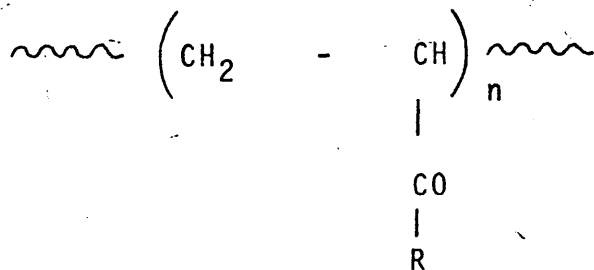
5<sup>a</sup>.- Los O-aciloximas derivados, de fórmula general:



actúan básicamente como Fotosensibilizadores a partir de su estado excitado por un mecanismo de transferencia de energía al anillo aromático del poliestireno o bien al oxígeno con formación de oxígeno singlete. En ambos casos, tiene lugar la posterior formación de hidroperóxidos sobre la cadena del polímero que conducen a escisiones de la misma.

6<sup>a</sup>.- La velocidad de fotodegradación del poliestireno cuando son adicionados los O-acil-oxima derivados, viene condicionada además de por su concentración, por la naturaleza de sus sustituyentes, a su vez estrechamente relacionable con sus características de absorción y el rendimiento cuántico de fotólisis de estos compuestos.

7<sup>a</sup>.- La incorporación al poliestireno de homopolivinilcetonas, de fórmula:



inducen la fotodegradación del mismo a través de un mecanismo radical fotooxidativo iniciado a partir de los radicales primarios producidos por fotólisis del grupo cetona del aditivo según el clásico proceso Norrish tipo I.

8ª.- La velocidad de fotodegradación de las composiciones poliestireno-polivinilcetonas es directamente proporcional al valor del rendimiento cuántico de las reacciones Norrish tipo I de la cetona empleada, e independiente de la extensión en que se producen otros procesos de fragmentación en la polivinilcetona.

9ª.- En todos los sistemas estudiados, el proceso de degradación transcurre al azar, teniendo lugar, aunque en extensión mínima y como proceso competitivo, reacciones de entrecruzamiento.

10ª.- Todos los aditivos empleados en el presente estudio y por lo tanto sus formulaciones con el poliestireno, son estables en la oscuridad así como frente a las radiaciones naturales filtradas a través de los vidrios de ventana y a las radiaciones artificiales de las lámparas normalmente empleadas en la iluminación de interiores.

## 6.- BIBLIOGRAFIA

- (1) Chem. Eng. News, 29 (1971)
- (2) Chem. Age. USA, 22(1972)
- (3) Ger. Pat. 1,911,145
- (4) Ger. Pat. 2,158,379
- (5) K. Yamagishi, Y. Kikuchi y K. Tamaka, Chem. Lett. 7,629 (1973)
- (6) R. Sastre y J.L. Acosta, Rev. Plast. Moder., 219 (1974)
- (7) D.A. Bolon y C.O. Kunz, Polym. Eng. Sci., 12, 109 (1972)
- (8) L. Parts, E.E. Hardy y M.L. Rodenburg, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 9,21 (1970)
- (9) H.A. Levine, Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., Prepr., 10 (1),377 (1969)
- (10) C.O. Kunz, P.C. Long y A.N. Wright, Polym. Eng. Sci., 12,209 (1972)
- (11) L.Jr. Plambeck, U.S. Patent. 2,892, 712 (1959)
- (12) L.C. Kinney y E.H. Tompkins, U.S. Patent,3, 547,629 (1970)
- (13) Brit. Patent. 1,246,207 (1971)
- (14) Ger. Offen 1,925,496 (1969)
- (15) S. African Patent. 01,019 (1970)
- (16) M.J. Hatzakis, J. Electrochem. Soc., 116,1033 (1969)
- (17) H.Y. Ku y L.C. Scala, J. Electrochem. Soc. 116,980 (1969)
- (18) Brit. Patent. 1,121,668 (1968)
- (19) L.P. Parts, J. Pinshy y E.E. Hardy, U.S. Patent. 3,627,858 (1971)
- (20) G.A. Delzenne, Ind. Chim. Belg., 39, 249 (1974)

- (21) G. Loux y G. Weill, J. Chim. Phys., 61, 484 (1964)
- (22) R.C. Hirt, N.Z. Searle y R.G. Schmitt, SPE Trans. 1, 21 (1961)
- (23) B.G. Achhammer y M.J. Reiney, J. Res. Natl. Bur. Std., 47,116 (1951)
- (24) Idem : J. Polym. Sci., 8, 555 (1952)
- (25) N. Grassie y N.A. Weir, J. Appl. Polym. Sci., 9, 987 (1965)
- (26) Idem : J. Appl. Polym. Sci., 9, 975 (1965)
- (27) R.F. Cozzens, W.B. Moniz y R.B. Fox, J. Chem. Phys., 48,581 (1968)
- (28) Y.D. Tevetkov, Y.N. Molin y V.V. Voevodskii, Vysokomol Soedin, 1,1805 (1959)
- (29) R.C. Hirt y N.Z. Searle, Appl. Polym. Sym., 4,61 (1967)
- (30) N. Grassie y N.A. Weir, J. Appl. Polym. Sci., 9,999 (1965)
- (31) J.F. Rabek y B.Ranby, J.Polym. Sci., A1, 12, 273 (1974)
- (32) A. Kaminska, Polimery, 15,338 (1970)
- (33) Idem : Polimery, 17, 195 (1972)
- (34) Idem : Polimery, 17, 365 (1972)
- (35) G.A. George, J. Appl. Polym. Sci., A1. 18, 419 (1974)
- (36) R.B. Fox, L.G. Isaacs, F.E. Saalfeld y M.V. Mc. Dowell, U.S. Naval Res. Lab. Report N° 6284 (1965)
- (37) T.R. Price y R.B. Fox, J. Polym. Sci., B, 4, 771 (1966)
- (38) L. Dulog y K.H. David, Makromol, Chem. 145, 67 (1971)
- (39) B.G. Achhammer, M.J. Reiney, L.A. Wall y F.W. Reinhart, Nat. Bur. Stand. Cir. N°. 525,250 (1953)
- (40) H.H.G. Jellinek y S.N. Lipovac, Macromolecules, 3, 237 (1970)
- (41) H.O. Beachel y L.H. Smiley, J. Polym. Sci., A1., 5, 1365 (1967)

- (42) H.H.G. Jellinek y Flajsman, J. Polym. Sci., A1., 7, 1153  
(1969)
- (43) R.B. Fox, T.R. Price y D.S. Cain, Adv. Chem. Ser. N° 87, 72  
(1968)
- (44) E.I. Kirylova, E.N. Matreera, K.A. Letman y G.P. Fratkina,  
Plast. Massy, 10 (1964)
- (45) C. Savides, J.A. Stretansky y L.R. Costello, Adv. Chem. Ser.  
N° 85 287 (1968)
- (46) P.I. Selivanov, E.I. Kirilova y V.L. Maksimov, Vysokomol.  
Soedin, 8, 1418 (1966)
- (47) A.R. Shultz, J. Phys. Chem., 65, 967 (1961)
- (48) P.I. Selivanov, V.L. Maksimov y E.I. Kirilova, Vysokomol.  
Soedin., A, 11, 482 (1969)
- (49) L.A. Wall y D.W. Brown, J. Phys. Chem. 61, 129 (1956)
- (50) L.A. Wall, M.R. Harvey y M. Tyron, J. Phys. Chem. 60, 1306  
(1956)
- (51) L.A. Wall y M. Tyron, Nature., 178, 101 (1958)
- (52) Idem : J. Phys. Chem. 62, 697 (1958)
- (53) O.B. Zapolskii, Vysokomol. Soedin., 7, 615 (1965)
- (54) J.E. Guillet, Polym. Eng. Sci. 14, 7, 482 (1974)
- (55) Idem : Proc. Int. Sym. on Macromolecules, Brasil  
pg. 183, Elsevier, Amsterdam, (1974)
- (56) J.A. Howard, K.V. Ingold y M. Symons, Can. J. Chem. 46, 1017  
(1968)



- (57) H.H.G. Jellinek y F. Flajsman, J. Polym. Sci., A1, 8, 711 (1970)
- (58) F.R. Mayo y K.C. Irwin, Polym. Eng. Sci., 9, 282 (1969)
- (59) V.S. Pudov, Vysokomol. Soedin., B, 14, 714 (1972)
- (60) L. Reich y S.S. Stivala, Autooxidation of hydrocarbons and Polyolefins, M. Dekker, N.Y. (1969)
- (61) Idem : Elements of Polymer Degradation, McGraw Hill, N.Y. 91971)
- (62) J.B. Lawrence y N.A. Weir, J. Polym. Sci., A1, 1, 105 (1973)
- (63) A. Ulinska y A. Kamiuska, Polymery, 11, 522 (1966)
- (64) J.B. Lawrence y N.A. Weir, Chem. Commun, 257 (1966)
- (65) R. Kerber, Z. Elektrochem, 63, 296 (1959)
- (66) O. Cicchetti, Adv. Polym. Sci., 7, 70 (1970)
- (67) P.J. Burchill y G.A. George, J. Polym. Sci. B, 12, 497 (1974)
- (68) G. Geuskens y C. David, Degradation and stabilization of Polymers, Applied Scientific Publication, Londres, 6, 113 (1975)
- (69) W. Klöpffer, Comunicacion presentada al Symposium Internacional sobre Degradación y estabilización de polímeros, Bruselas (1974)
- (70) J. Kubica, Comunicación presentada al Symposium Internacional sobre Fotoquímica de polímeros, Lovaina, Septiembre (1976)
- (71) W.L. Hawkins, Polymer Stabilization, Wiley, New York, (1972)

- (72) B. Ranby y J.F. Rabek, Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of polymers, Wiley, Londres, (1975)
- (73) R.F. Moore, Polymer, 4, 493 (1963)
- (74) I.B. Kuznecov y G.O. Tatevosyan, Plast. Massy, 9, 36 (1964)
- (75) A. Anton, J. Appl. Polym. Sci., 9, 1631 (1965)
- (76) D.G.M. Wood y T.M. Kollman, Chem. Ind., 423 (1972)
- (77) G.V. Huston y G. Scott, Chem. Ind., 725 (1972)
- (78) Y.A. Ershor, S.I. Kuznina y M.B. Neiman, Uspek. Khim., 38, 289 (1969)
- (79) J.F. Rabek, Polymery, 9, 128, 221 (1964).
- (80) J.F. Rabek, Photochem. Photobiol., 7, 5 (1968)
- (81) J.F. Rabek, XXIII IUPAC Congress, Butterworths, 8,29 Londres (1971)
- (82) J.F. Rabek, 3<sup>er</sup> Technical Conf. on Photopolymers S.P.E., 27 (1973)
- (83) J.F. Rabek, Comprehensive Chemical Kinetics, Elsevier, 14,265 (1974)
- (84) J.F. Rabek, A.C.S. Symp. Series 25, 18, 255 (1976)
- (85) F.M. Winslow y W.L. Hawkins, Appl. Polym. Symp., 4, 29 (1967)
- (86) T. Takahasi y K. Susuki, Chem. High Polym., 21, 494 (1964)
- (87) D.C. Mellor, A.B. Moir y G. Scott, Europ. Polym. J., 9, 219 (1973)
- (88) M.U. Amin y G. Scott, Europ. Polym. J., 10, 1019 (1974)
- (89) G. Scott, Polymers and Ecological Problems, Plenum Press, N.Y., (1973)

- (90) J.F. Rabek, Chem. Stosow., 11, 183 (1967)
- (91) J.F. Rabek, Zeszyty, Naukowe Polit., 16, 156 (1967)
- (92) J.F. Rabek y B. Ranby, J. Polym. Sci., 12, 295 (1974)
- (93) D.J. Harper y J.F. McKellar, Chem. Ind., 4, 848 (1972)
- (94) D.J. Harper y J.F. McKellar, J. Appl. Polym. Sci., 17, 3503 (1973)
- (95) I. Hutchison y A. Ledwith, Advan. Polym. Sci., 14, 49 (1974)
- (96) H. Rudolph, H.J. Rosenkranz y H.G. Heine. Appl. Polym. Symp. N° 26, 157 (1975)
- (97) U.S. Government Federal Drug Authority, Food Chemical News Guide, 444, (1971)
- (98) L. Mascia, Los efectos de los aditivos en los plásticos, Ed. Index, Madrid (1974)
- (99) W.E. Mochel, J.L. Crandal y J.N. Peterson., J. Am. Chem. Soc. 77, 494 (1955)
- (100) L. Plambeck., U.S. Pat 2. 760863 (Chem. Abstr. 1956, 50, 16498)
- (101) J.C. Bevington, Radical Polymerization P. 77 London: Academia Press (1961)
- (102) J. Kosar.,: Light Sensitive Systems, Chapter 5, Wiley, New York, (1965).
- (103) G. Oster y N.L. Yang., Chem. Rev. 68, 125 (1968)
- (104) C.T. Chen y W.D. Huang., J. Chin. Chem. Soc. (Taipek) 16, 46 (1969)

- (105) H.G. Heine, K. Fuhr, H. Rudolph y H. Schnell, S. Afr. Pat. 6904, 724 (Chem. Abstr. 1970, 73,46220)
- (106) Br. Sun Chemical Corp. Pat. 1198259 (Chem. Abstr. 1970, 73, 57311)
- (107) H.G. Heine, H.J. Rosenkranz y H. Rudolph, Angew, Chem. Int. Edit. 11, 974 (1972)
- (108) H.G. Heine, Tetrahedron Letters 4755 (1972)
- (109) A. Ledwith, P.J. Russell y L.H. Sutcliffe, J. Chem. Soc. Perkin II, 1925 (1972)
- (110) S.P. Pappas y A.K. Chattopadway, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6484 (1973)
- (111) M.R. Sandner y C.L. Osborn, Tetrahedron Letters 415 (1974)
- (112) S.P. Pappas, A.K. Chattopadway y L.H. Carlblom, ACS Symp. Series 25, 2, 12, (1976)
- (113) J.C. Sheedan y R.M. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 86, 5277 (1964)
- (114) E.J. Baum, L.D. Hess, J.R. Wyatt y J.N. Pitts, J. Am. Chem. Soc., 91, 2461 (1969)
- (115) F. Danusso y G. Moraglio, J. Polymer. Sci., 24, 161 (1957)
- (116) J.C. Dalton y N.J. Turro, Mol. Photochem., 2, 133 (1970)
- (117) S.T. Murov, Handbok of Photochemistry, M. Dekker, N.Y. (1973)
- (118) F.J. Golemba y J.E. Guillet, Macromolecules, Vol. 5, 63 (1972)
- (119) C.S. Foote y R.W. Denny, J. Am. Chem. Soc., 90, 6233 (1968)

- (120) C.S. Foote, Y.C. Chang y R.W. Denny, J. Am. Chem. Soc., 92, 5216 (1970)
- (121) F.R. Mayo, J. Heller, R.L. Walrath y K.C. Irwin, Rubber Chem. Technol., 41, 289 (1968)
- (122) R.A. Dine-Hart, D.B.V. Parker y W. Wright, Brit. Polym. J., 3, 226 (1971)
- (123) H.G. Heine, H.J. Rosenkranz y J.H. Rudolph, Angw. Chem., 84, 1032 (1972)
- (124) J. Hutchinson y A. Ledwith, Polymer, 14, 405 (1973)
- (125) M.R. Sandner, C.L. Osborn y D.J. Treher. J. Polymer Sci., A-1, 10, 3173 (1972)
- (126) C.R. Hauser y G. Vermillion, J. Am. Chem. Soc., 63, 1224 (1941)
- (127) G. Vermillon y C.R. Hauser, J. Am. Chem. Soc. 62, 2939 (1940)
- (128) A.H. Blatt y R.B. Barnes, J. Am. Chem. Soc. 58, 1900 (1936)
- (129) G.A. Delzenne, U. Laridon y H. Peeters, Eu. Polym. J. Vol 6, 933 (1970)
- (130) J.P. Vermes y R. Beugelmans. Tetrahedron Letters, 2091 (1969)
- (131) S.I. Hong, T. Kurosaki y M. Okawara. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed, 10, 3405 (1972)
- (132) S.I. Hong, T. Kurosaki y M. Okawara, J. Polym. Sci. 12, 2553 (1974)
- (133) T. Okada, M. Kawanishi y H. Nozaki, Bull. Chem. Soc. Japan 42, 2981 (1969)
- (134) M. Tsunooka, K. Kotera y M. Tanaka, J. Polym. Sci. 15, 107 (1977)

- (135) R.T. Taylor, M. Donek y G. Just. Tet. Lett. N° 34, 4143  
(1966)
- (136) B. Rabek y J.F. Ramby, ACS Senes, 25, 26, 391 (1977)
- (137) R. Garrido, Tesis Doctoral, Universidad de Madrid, Octubre  
1977 (pendiente de lectura)
- (138) C.H. Nicol y J.G. Calvert, J. Am. Chem. Soc., 89, 1790 (1967)
- (139) F.J. Golemba y J.E. Guillet, Macromolecules, 5, 63 (1972)
- (140) F.J. Golemba y J.E. Guillet, Macromolecules, 5, 212 (1972)
- (141) A. Ohnishi, Japaness Patent, 71, 38687
- (142) H. Yamadka, T. Ikeda y S. Okamura, Macromolecules, 10, 717  
(1977)
- (143) Elliot y Radley, A.C., 33, 1623 (1961)
- (144) H. Van de Saude y K. R. Kopecky, Canad. J. Chem. 47, 163  
(1969)
- (145) O. Gurney y H. Gutekunst, Lab. Gray, J. Am. Chem. Soc. 44,  
1741 (1922)
- (146) W.H. Hartung y F. Crossley, Org. Syntesses, Coll. II,  
363 (1943)
- (147) Experimentos químicos de cátedra. G.Fowles. Barcelona (1974)
- (148) C. Moureu y R. Chaux, Org. Syntesses Vol.8, Coll.I, 166, J.  
Willey, N.Y. (1941)
- (149) L. Gattermenn, Química Orgánica, 129, 2<sup>a</sup> Ed. (1926)
- (150) S. Cleasson, Makromol, Chem., 35, 78 (1960)
- (151) F. Danusso y G. Moraglio, J. Polym. Sci. 24, 161 (1957)
- (152) Norma A.S.T.M. -D-620-49
- (153) Norma U.N.I. N° 4818
- (154) Norma U.N.E. N° 53.104

I N D I C E   G E N E R A L

1.- INTRODUCCION	4
2.- FOTODEGRADACION DE POLIESTIRENO	13
2.1.- Fotodegradación en ausencia de aire	15
2.2.- Fotodegradación en presencia de aire	19
2.3.- Fotodegradación en solución	25
3.- FOTODEGRADACION SENSIBILIZADA DE POLIESTIRENO	29
3.1.- <u>Selección de aditivos</u>	35
3.2.- <u>Benzoina y derivados</u>	37
3.2.1.- Características de absorción de luz	40
3.2.2.- Influencia de la concentración	43
3.2.3.- Mecanismo de fotodegradación sensibilizada	49
a) Influencia de quenchers del estado triplete	49
b) Influencia del oxígeno	52
c) Inhibidores de Radicales	54
3.2.4.- Derivados de la Benzoina	59
3.2.5.- Irradiación en el estado sólido	62
3.3.- <u>O Aciloximas</u>	71
3.3.1.- Efecto de diferentes O-Aciloximas	79
3.3.2.- Comportamiento de las O-Aciloximas	84
a) Influencia de quenchers del estado triplete	84
b) Influencia del oxígeno	87
c) Influencia del inhibidor de radicales	87
d) Abstracción de hidrógeno	90
3.3.3.- Irradiación en el estado sólido	94



3.4.-	<u>Homopolivinilcetonas</u>	- - - - -	99
3.4.1.-	Efecto de diferentes homopolivinilcetonas	-	102
3.4.2.-	Irradiación en el estado sólido	- - - - -	114
4.-	PARTE EXPERIMENTAL	- - - - -	119
4.1.-	<u>Materiales</u>	- - - - -	120
4.1.1.-	Poliestireno	- - - - -	120
4.1.2.-	Aditivos	- - - - -	120
a)	Benzoina y derivados	- - - - -	120
b)	O Aciloximas	- - - - -	122
c)	Polivinil cetonas	- - - - -	133
d)	Otros aditivos	- - - - -	135
4.1.3.-	Disolventes	- - - - -	135
4.1.4.-	Inhibidores	- - - - -	135
4.1.5.-	Monómeros vinil-cetónicos	- - - - -	136
4.2.-	<u>Ensayos de Fotodegradación</u>	- - - - -	144
4.2.1.-	Disolución	- - - - -	144
4.2.2.-	Estado sólido	- - - - -	147
a)	Lámparas H Q L	- - - - -	147
b)	Espectrotest	- - - - -	148
c)	Unidad de envejecimiento acelerado	- - - - -	150
4.3.-	<u>Técnicas y métodos analíticos</u>	- - - - -	153
4.3.1.-	Espectroscopia infrarroja	- - - - -	153
4.3.2.-	Espectroscopia de Resonancia Magnética		
	Nuclear	- - - - -	153

4.3.3.- Microanálisis elemental - - - - -	153
4.3.4.- Espectroscopia Ultravioleta - - - - -	153
4.3.5.- Cromatografía por permeación de geles - -	154
4.3.6.- Osmometría - - - - -	154
4.4.- <u>Recopilación de resultados experimentales</u> - - - -	156
5.- CONCLUSIONES - - - - -	182
6.- BIBLIOGRAFIA - - - - -	187